Untersuchungen zum Mechanismus des Zerfalls und der Bildung von Ammoniak an Eisen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Michael Huber
aus Stuttgart

1979

Dissertationsdruckanstalt Werner Blasaditsch · Augsburger Straße 8 · 8958 Füssen/Allgäu

Untersuchungen zum Mechanismus des Zerfalls und der Bildung von Ammoniak an Eisen

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
MICHAEL HUBER
aus Stuttgart

1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. G. Ertl

2. Prof. Dr. H. Knözinger

Tag der mündlichen Prüfung: 23. 2. 1979

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1974 bis Januar 1979 am Physikalisch-Chemischen Institut der Ludwig - Maximilians -Universität München unter der Leitung von Prof. Dr. G. Ertl durchgeführt.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. G. Ertl für die Anregung zu diesem interessanten Thema und die fortwährende materielle und ideelle Unterstützung beim Fortgang der Arbeit.

Mein Dank gilt ferner allen Mitgliedern unseres Arbeitskreises für wertvolle Ratschläge und Diskussionen, den Mitarbeitern von Elektronik - Labor und feinmechanischer Werkstatt danke ich für die gute Zusammenarbeit, sowie allen Mitarbeitern des Hauses, die mir bei meiner Arbeit behilflich waren.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Experimenteller Aufbau und angewandte Meßmethoden	6
2.1	Aufbau eines UHV-Systems	6
2.2	Meßmethoden	11
2.2.1	AES	11
2.2.2	TDS	16
2.2.3	Umsatzmessungen	18
2.3	Die Gase	19
2.4	Die Proben	20
2.4.1	Die Probenhalterung	20
2.4.2	Heizung und Temperaturmessung	20
2.4.3	Probenreinigung	20
3.	Adsorption und Zerfall von Ammoniak an Eisenoberflächen	23
3.1.1	Adsorption von NH_3 und Bestimmung des Haftkoeffizienten	23
3.1.2	Zusammenfassung	28
3.2	Der Zerfall von Ammoniak	29
3.2.1	Übersicht über frühere Ergebnisse	29
3.2.2	Die Kinetik des Ammoniakzerfalls an Eisen	31
3.2.3	Experimenteller Befund	37
3.2.4	Zusammenfassung	41
4.	Vergiftungserscheinungen an Ammoniakkatalysatoren	42
4.1	Passivierung durch Schwefel	43
4.2	Passivierung durch Sauerstoff	44
4.3	Zusammenfassung	47
5.	Bildung und Zerfall von Nitriden an Eisenoberflächen	49
5.1	Thermische Desorptionsspektroskopie von mit NH_3 nitrierten Proben	49
5.1.1	TDS von nieder nitrierten Proben	49
5.1.2	TDS von höher nitrierten Proben	52
5.2	Thermodynamische Abschätzungen zur Nitridbildung mit NH_3 bzw N_2	68
5.3	AES - Untersuchungen zur Nitrierung von Eisen	74
5.4	Sputterprofile nitrierter Proben und absoluter Stickstoffgehalt	78

5.5	Thermische Zersetzung von Eisennitrid verfolgt mit AES	83
5.6	Untersuchungen mit SEM und EMA	84
5.7	Der thermische Zerfall von Eisennitriden	91
5.7.1	Bestimmung der Aktivierungsenergie des epsilon - Nitridzerfalls	91
5.7.2	Der Mechanismus der Zerfallsreaktion von Eisennitriden	94
5.7.3	Diffusionskontrollierter Zerfall von Eisennitrid	97
5.8	Eisennitrid als Korrosionsschutz	104
5.9	Zusammenfassung	105
6.	Untersuchungen zum Mechanismus der katalytischen Ammoniaksynthese	106
6.1	Einführung	106
6.2	Lage des Gleichgewichts unter den angewandten Versuchsbedingungen	106
6.3	Die stationäre Stickstoffoberflächenkonzentration im stöchiometrischen N_2 / H_2 - Gemisch und verschiedenen Temperaturen	108
6.4	Versuche zur Reduktion nitrierter Oberflächen und zur direkten Bestimmung von Reaktionsumsätzen	113
6.5	Die stationäre Stickstoffkonzentration an der Katalysatoroberfläche unter Reaktionsbedingungen	116
6.5.1	Experimentelles	116
6.5.2	Abschätzung der Adsorptionsgeschwindigkeit des Stickstoffs	117
6.5.3	Abschätzung von Adsorptionsgeschwindigkeit und Bedeckungsgrad des Wasserstoffs	119
6.6	Abschätzung der Volumeneffekte	128
6.7	Zur Kinetik der katalytischen Ammoniaksynthese	133
6.7.1	Das Reaktionsgleichungssystem	133
6.7.2	Das Geschwindigkeitsgleichungssystem	134
6.7.3	Die Abhängigkeit $\Theta_{N\ stat}$ vom Stickstoff- und Wasserstoff - Partialdruck	136
6.8	Experimentelle Daten und deren Interpretation	141
6.9	Zusammenfassung	149

7.	Diskussion des Mechanismus der Ammoniaksynthese	149
7.1	Diskussion der Geschwindigkeitsgleichungen	149
7.2	Die Bedingungen sinnvoller Untersuchungen zum Mechanismus der NH_3 - Synthese	155
7.3	Rückschlüsse aus den Ergebnissen dieser Arbeit auf den Mechanismus der NH_3 - Synthese	156
7.3.1	Die Voraussetzungen, unter denen diese Ergebnisse gelten	156
7.3.2	Der Mechanismus an unpromotiertem Eisen	157
7.3.3	Der Mechanismus an promotiertem Eisen	159
7.4	Zusammenfassung	160
8.	Zusammenfassung der Arbeit	161
9.	Systematisches Literaturverzeichnis	165

1. Einleitung

Die Ammoniaksynthese an Eisenkatalysatoren läuft seit gut 60 Jahren in großindustriellem Maßstab, und so existiert eine ganze Anzahl von Übersichtsarbeiten (1 - 9) . All diese Arbeiten zeigen, daß bis heute der Einsatz von Eisenkatalysatoren im wesentlichen auf empirischer Basis erfolgt. Eine wissenschaftlich fundierte, systematische Entwicklung dieser Katalysatoren war bislang nicht möglich, da der Mechanismus der katalytischen Synthese noch nicht eindeutig geklärt werden konnte.

Beschäftigen sich die Arbeiten von Vancini (1) , Bakemeier et al (2) , Schwab (3) und (9) mehr mit den allgemeinen Aspekten dieser Reaktion, so legen Nielsen (4,8) , Bokhoven et al (5) und Frankenburg (6) mehr Gewicht auf die Theorien zum Mechanismus der NH_3 - Synthese. Dokumentiert die Arbeit von Mittasch (7) noch die rein empirische Entwicklung der technischen NH_3 - Katalysatoren von 1909 - 1912, so gab es in den anschließenden Jahrzehnten doch eine beträchtliche Entwicklung der Kinetik.
Temkin und seine Mitarbeiter (11,12) entwickelten Anfang der 40-er Jahre als erste eine Geschwindigkeitsgleichung, die in der Lage war, in Gleichgewichtsnähe und bei nicht zu hohen Drücken Ammoniaksynthese und -zerfall gut wiederzugeben. Diese Gleichung wurde von Emmett et al (13) im wesentlichen bestätigt. In der Folge wurde jedoch je nach Druck und Temperaturbereich und Gleichgewichtslage noch eine Vielzahl von Geschwindigkeitsgleichungen entwickelt, die anscheinend gute Übereinstimmung mit experimentellen Befunden zeigten (2,10 - 24) . Ferraris et al (26) konnten jedoch durch computergestützte Überprüfung einer Vielzahl der möglichen Geschwindigkeitsgleichungen nachweisen, daß es unmöglich ist aufgrund normaler kinetischer Messungen auf einen bestimmtem Mechanismus zu schließen. Um dieser Schwierigkeit auszuweichen, wurde eine ganze Reihe von Untersuchungen zu den Teilschritten der NH_3 - Synthese durchgeführt, jedoch erfassen diese im allgemeinen zu wenig die wirklichen Elementarschritte. So wurde von Emmett et al (27 - 29) , Scholten et al (30,31) und anderen (32 - 39) die Stickstoffadsorption an Eisen und Eisenkatalysatoren untersucht.

In geringerem Umfang wurde die Wasserstoffadsorption untersucht (40 - 43) , dagegen ausgedehnter die N_2 / H_2 -Mischadsorption und die Synthese im Gemisch (57 - 72) . Auch Nitrierung (bzw Nitrogenierung) und Denitrierung in N_2 / H_2 - und NH_3 / H_2 - Gemischen war Gegenstand von Untersuchungen (73 - 77) . Ebenso wurde der Ammoniakzerfall studiert, in der Hoffnung, Rückschlüsse auf den Mechanismus der Synthese ziehen zu können (78 - 87) .
Übereinstimmung erbrachten all diese Untersuchungen in nur zwei Punkten: i) Eisen ist der eigentlich aktive Bestandteil der Katalysatoren, Al_2O_3 und K_2O wirken nur als Promotoren. ii) Die Wasserstoffadsorption besitzt keine spezifische Bedeutung für die NH_3 - Synthese, die katalytische Wirkung ist vielmehr im wesentlichen auf die Wechselwirkung des Stickstoffs bzw der NH_x - Spezies mit der Eisenoberfläche zurückzuführen.
Die NH_3 - Synthese läuft also, obwohl sie formal eine Hydrierungsreaktion ist, nach einem anderen Mechanismus ab als die normalen organischen Hydrierungsreaktionen (14,25) . So versagen die sehr guten Hydrierkatalysatoren Pd und Pt zB bei der NH_3 - Synthese total. Die Andersartigkeit des Mechanismus ist chemisch leicht einzusehen, muß doch im Laufe der NH_3 - Synthese die energetisch hochstabile Stickstoffdreifachbindung "aufgebrochen" werden. Es kommt also wesentlich auf die Ausbildung von Stickstoffchemisorptionsbindungen an. Metalle, die keine Nitride bilden, sollten demgemäß schlechte NH_3 - Katalysatoren sein. Andererseits ist die Ausbildung zu starker Metall - Stickstoffbindungen der Katalyse ebenfalls abträglich. So bildet zB Vanadium sehr stabile Nitride und ist deshalb als Katalysator ungeeignet, da die V - N - Bindung durch die Ausbildung von N - H - Bindungen in diesem Fall nicht kompensiert wird (1) . Es muß hier allerdings daraufhingewiesen werden, daß es nicht die Volumennitridbindung ist, auf die es bei der Katalyse ankommt, sondern vielmehr die Bindung im Oberflächenzustand (Chemisorption oder ein spezielles Oberflächennitrid).

Über den Ablauf der Synthese an Eisen, gibt es die verschiedensten Theorien. Sie reichen von molekularer Adsorption von Stickstoff mit Weiterreaktion über N_2H_x - Spezies bis zur dissoziativen Adsorption des Stickstoffs als Atom und Weiterreaktion als NH_x. Auch welches der geschwindig-

keitsbestimmende Schritt sei, ließ sich aufgrund der bisherigen Untersuchungen nicht einwandfrei klären, sowohl die Stickstoffadsorption als auch die Weiterreaktionsschritte an der Oberfläche erscheinen wahrscheinlich.

Es wird somit klar, daß nur die unmittelbare Verfolgung der einzelnen Oberflächenreaktionen zur Klärung der elementaren Schritte der NH_3 - Synthese auf eindeutige Weise beitragen kann. Solche Untersuchungen sind heute möglich, auf Grundlage der UHV - Technik und der modernen OF - sensitiven Methoden, wie zB AES, LEED, TDS, Austrittsarbeitsmes-- sungen, XPS, UPS usw . Ertl, Weiss, Boszo und Grunze waren die ersten, die unter Einsatz dieser modernen Methoden die Stickstoff- , Wasserstoff- und Ammoniakadsorption an Fe - (110), (111) und (100) Einkristalloberflächen untersuchten (105 - 112, 115) . So konnten sie unter anderem die dissoziative Stickstoffadsorption nachweisen, und damit zur Klärung eines bisher strittigen Punktes beitragen.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand darin, die Untersuchungen in den Bereich höherer Drücke hinein fortzusetzen, und so einen Anschluß an die industriellen Bedingungen der NH_3- Synthese zu gewinnen. Dazu war eine Apparatur aufzubauen, die in einem Druckbereich von 1×10^{-10} Torr bis 760 Torr Messungen ermöglichte. Unter Einsatz von Augerelektronenspektroskopie (AES), Thermischer - Desorptionsspektroskopie (TDS) und Massenspektrometrie im Hoch- und Niederdruckbereich sollte die Untersuchung der Einzelschritte des Ammoniakzerfalls erfolgen, der Bildung und des Zerfalls von Oberflächen- und Volumennitriden, sowie der Ammoniaksynthese selbst.

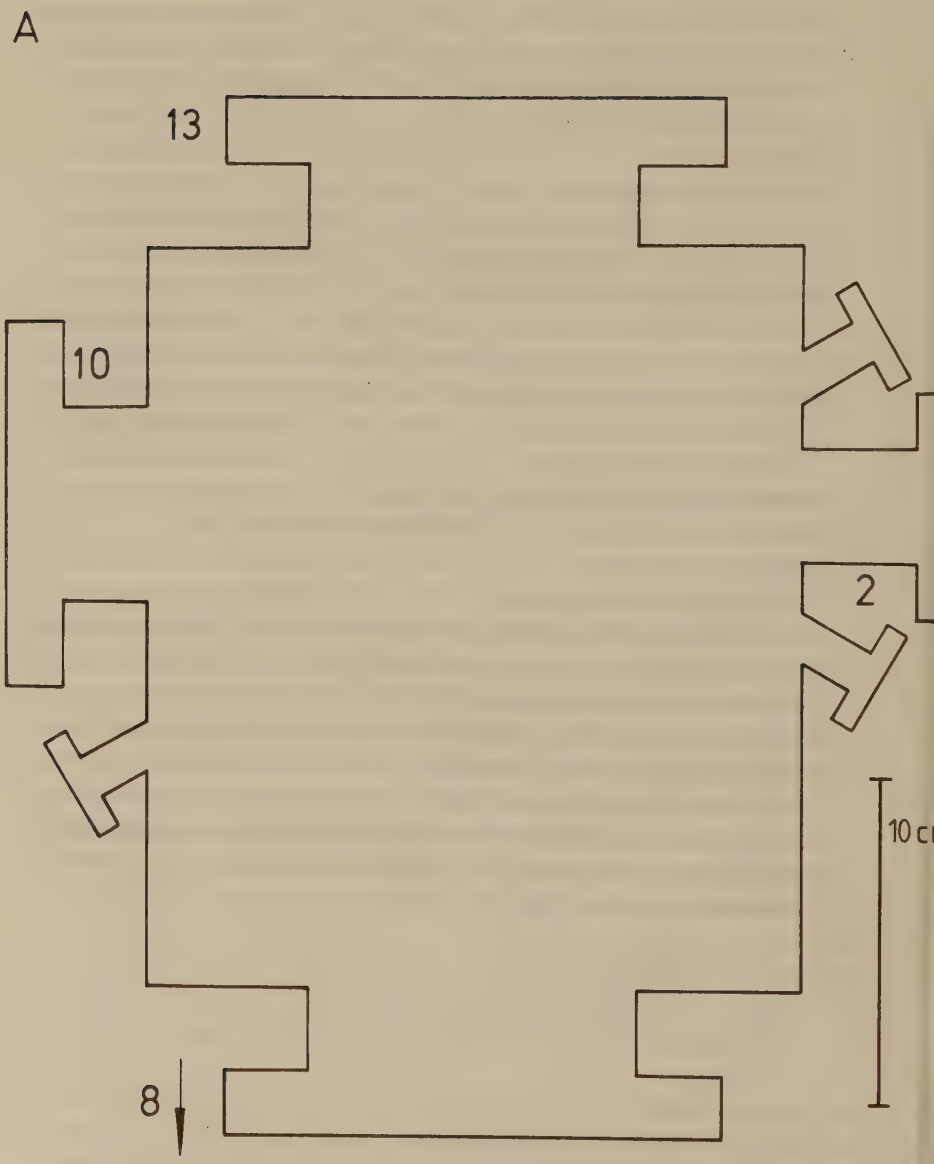
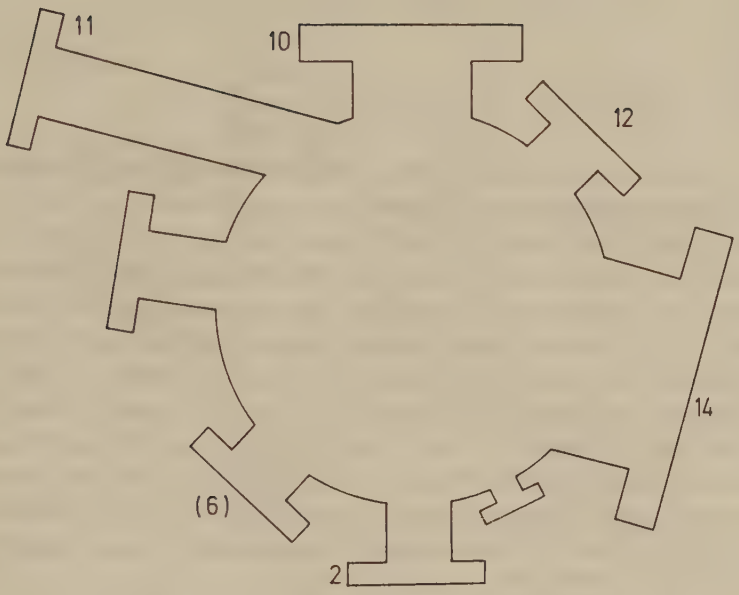
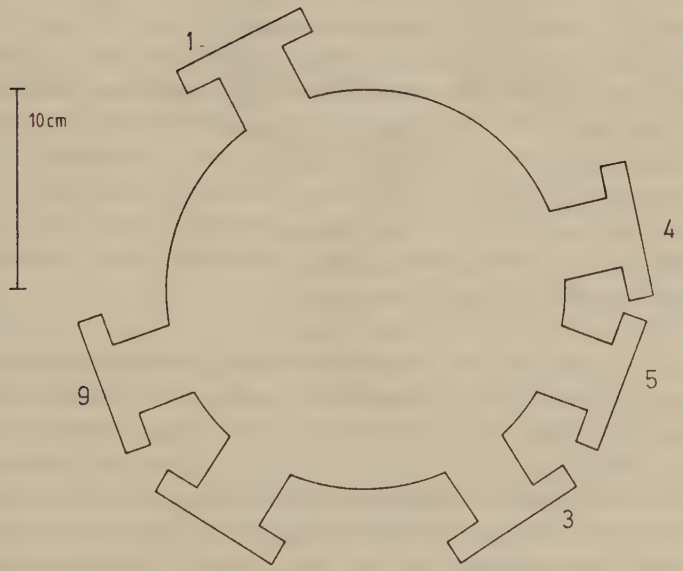


Abb. 2.1 A, B, C Maßstabsgetreue Wiedergabe des Rezipienten



B



C

2. Experimenteller Aufbau und angewandte Meßmethoden

2.1 Aufbau eines Ultrahochvakuumsystems

Die experimentelle Anordnung sollte es erlauben Experimente, ausgehend von einem Restgasdruck im Ultrahochvakuumbereich (UHV), also von 1×10^{-10} Torr bis 760 Torr durchzuführen. Damit von den hohen Drücken **im 1 atm** - Bereich in wenigen Minuten wieder der UHV - Bereich erreicht werden kann, sind hohe Pumpleistungen nötig. Auch sollte die Pumpgeschwindigkeit im Hoch- und Niederdruckbereich konstant sein, da dies zB für **die** Thermische - Desorptionsspektroskopie und auch für Umsatzmessungen im Durchfluß sehr wichtig ist. Dies kann durch ein möglichst geringes Volumen des Rezipienten in Verbindung mit einem Turbomolekularpumpstand erreicht werden. Der Einsatz einer Turbomolekularpumpe hat den Vorteil relativ großer Pumpgeschwindigkeit, die vom UHV - Bereich bis in den 10^{-2} Torr - Bereich praktisch konstant bleibt, bei völliger Unabhängigkeit von der durchgesetzten Gasmenge.

Abb. 2.1 zeigt die maßstabsgetreue Wiedergabe des Rezipienten, der nach eigenem Entwurf bei der Firma Vacum Generators gebaut wurde. Das Kernstück ist ein Edelstahlrohr von ca 20 cm Durchmesser und 23 cm Länge, Abb. 2.1 A zeigt davon einen Längsschnitt. In zwei Ebenen,der oberen Probenebene B und der darunterliegenden Zusatzebene C sind insgesamt elf 2 3/4 '' - Flansche, vier Miniflansche, drei 6 '' - Flansche und ein 4 '' - Flansch angeordnet. Es ist dies die maximale Anzahl der aus technischen Gründen an einem Rezipienten dieser Größe überhaupt anbringbaren Flansche.

Abb. 2.2 zeigt die schematische Wiedergabe der gesamten Meßanordnung. Das Gaseinlaßsystem 1 bestand aus normalen Hochdruckstahlflaschen (N_2, H_2, NH_3) mit evakuierbaren, HV - dichten Druckminderern bzw Minican Druckgasdosen (O_2, Ar) der Firma Linde. Sie waren über flexible, ausheizbare Edelstahlrohrleitungen mit Standard Varian Leakventilen verbunden.Die Zuleitungen für den Wasserstoff und Stickstoff konnten zur zusätzlichen Reinigung der Gase von H_2O und CO_2 mit flüssigem Stickstoff oder anderen Tiefkühlbädern gekühlt werden.

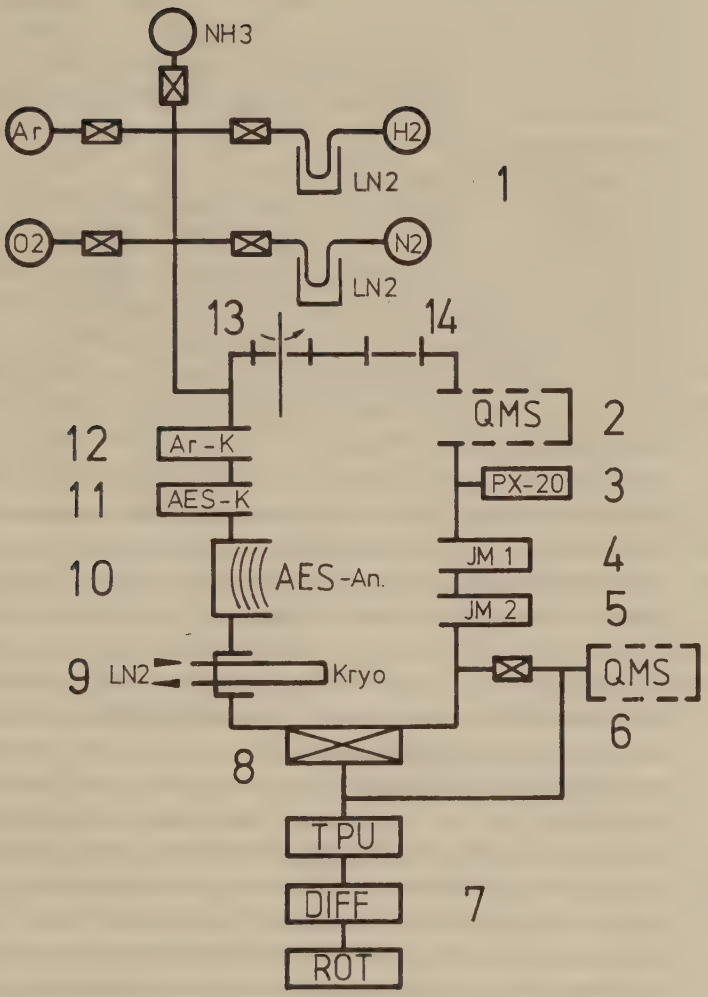


Abb. 2.2 Die gesamte Meßanordnung (Erläuterung im Text)

Das Quadrupolmassenspektrometer (QMS) 2 war der bewährte Typ QMG 111 A von der Firma Balzers, in Position 2 ist es zur Messung niederer Partialdrücke direkt an den Rezipienten angeflanscht.
Mit dem UHV - kompatiblen Druckdosenmeßgerät 3 (P 20 X) und dem Hallsondenmeßwertumformer (UM 80) von der Firma Kontron konnten über ein im Hause gebautes Netzgerät die Drücke von 0.1 Torr bis 1500 Torr digital oder analog gemessen werden.
Mit den Hoch- und Niederdruck - Ionisationsmanometern 4 und 5 von Varian wurde der Bereich von 10^{-11} bis 1 Torr erfaßt.
In Position 6 konnte das Massenspektrometer hinter einem Leakventil als variabler Blende differentiell gepumpt werden, um so auch bei hohen Drücken im Rezipienten eine Gasanalyse zu ermöglichen. Den Anforderungen quantitativer kinetischer Messungen wurde diese Anordnung nicht gerecht, sie kann jedoch prinzipiell ohne zu großen Aufwand verbessert werden (Abschnitt 6.4).
Der Pumpstand 7 bestand aus einer Turbomolekularpumpe TPU 200 , einer Öldiffusionspumpe mit wassergekühlter Dampfsperre und einer zweistufigen Drehschieberpumpe, alles von der Firma Balzers. Mit der im Vergleich zu üblichen Anlagen zusätzlichen Diffusionspumpe konnte auch für den Wasserstoff ein gutes Kompressionsverhältnis und ein normaler UHV - Restgasdruck im 10^{-11} Torr - Bereich erreicht werden. Die Nennpumpgeschwindigkeit der TPU 200 beträgt 190 l/sec, die im Rezipienten wirksame effektive Pumpleistung konnte rechnerisch zu 130 l/sec abgeschätzt werden. Die experimentelle Überprüfung mit Stickstoff erbrachte denselben Wert. Dazu wurde die Formel $p_e = P_a \cdot \exp(- S \cdot t / V)$ mit p_e dem Enddruck nach der Zeit t, p_a dem Ausgangsdruck, V dem Rezipientenvolumen und S der Pumpgeschwindigkeit verwendet. Dabei muß jedoch beachtet werden, daß im unteren Bereich der Druck/Zeitkurve, in der Nähe des Enddrucks der Druck nicht mehr exponentiell abfällt sondern langsamer. Dies ist (außer bei Edelgasen) Folge der Adsorptionseffekte an den Wänden des Rezipienten, wie sie besonders stark zB bei Wasser und Ammoniak auftreten. Mit diesem Pumpsystem zusammen mit dem relativ kleinen Rezipienten war es möglich, von hohen Drücken im 1 atm Bereich (zB in den Wasserstoff/Stickstoffmischungen) in wenigen Minuten bis 1×10^{-9} abzupumpen; nach einigen Stunden erreichte man wieder 1×10^{-10} Torr. In dieser Hinsicht genügte das System den Anforderungen also voll-

auf. Ausheizen bei ca 250° C war nur nötig nach Belüften des Systems.
Mit einem 6 '' "Gate - Swing - Valve" Ventil 8 von Thermionics, konnte der Rezipient vom Pumpsystem abgetrennt werden. Das Ventil erwies sich allderdings erst nach selbst durchgeführtem Umbau auf Golddrahtdichtung des Gehäuses als UHV - tauglich.
Mittels der Kryopumpe 9 konnten aus dem Rezipienten Wasser und Ammoniak **ausgefroren** werden, was bei den Ammoniaksyntheseuntersuchungen bei hohen Drücken notwendig war. Die Kryopumpe bestand aus einem Kupfer - U- Rohr mit einem aufgesteckten Kupferblech zur Flächenvergrößerung und wurde mit flüssigem Stickstoff oder flüssiger Luft betrieben. Zeitweise befand sich auch noch eine Titansublimationspumpe am Rezipienten, die sich jedoch bei den Hochdruckuntersuchungen nicht bewährte. Selbst bei auf Raumtemperatur abgekühlter Pumpe kam es im Bereich ab 10 Torr Wasserstoff spontan zu äußerst heftigen Hydridbildungsreaktionen.

Der Augerelektronenanalysator 10 war sehr klein (nur ca 35 mm Gitterdurchmesser), jedoch im Vergleich zu seiner Größe recht leistungsfähig. Es handelte sich um den von Koch (189) beschriebenen Vier-Gitter - Gegenfeld - Analysator, dessen Signal - Rauschverhältnis jedoch durch einen kompakteren Aufbau noch um den Faktor 5 verbessert worden war. Dadurch, daß er einen wesentlich kleineren Raumwinkel erfaßt und die Meßspannung nicht direkt am Analysator sondern in ca 2.5 m Entfernung am Netzgerät gewonnen wurde, ist er effektiv jedoch noch um ca das 100 - fache weniger empfindlich als ein Standard LEED - AES - Analysator von Varian.
Die kommerzielle Primärelektronenkanone 11 von Varian, war so am Rezipienten angebracht, daß eine optimal zum Analysator justierte Probe unter einem Winkel von 15° von den Elektronen getroffen wurde. Die Kanone wurde teils mit einem im Haus gebauten Netzgerät, teils mit einem kommerziellen Variannetzgerät betrieben. Das Gesamtschaltbild der verwendeten AES-Anordnung ist in Abb. 2.3 zu sehen.

Bei der Argonionenkanone 12 , wie sie zum Säubern der Probe durch Argonionenbeschuß verwendet wurde, handelte es sich um einen im Hause entwickelten Eigenbau. Mit einigen Tricks beim Betrieb konnten damit Ionenströme bis zu 15 μA erreicht werden.

Der Manipulator 13 war mit einem 2 3/4 '' - Flansch an einem 6 '' - Flansch aufgesetzt. Dieser 6 '' - Flansch hatte auch noch 6 Stromdurchführungen eingeschweißt. Der Manipulator selbst bestand aus einer kommerziellen 2 3/4 '' - Drehdurchführung kombiniert mit einem Balg und drei Abstandsschrauben, so daß die Probenhöhe um $\pm$ 1 cm variiert und auch leicht gekippt werden konnte, diese Manipulationen waren jedoch schlecht reproduzierbar. Durch eine im Hause gefertigte mechanische Feststellvorrichtung mit 360° - Einteilung konnte die mit einem L-Stück an der Durchführung befestigte Probe auf einer Kreisbahn in der oberen Flanschebene des Rezipienten mit $\pm$ 1.5° Reproduzierbarkeit bewegt werden.
Mit dem 6 '' Flansch - Fenster 14 hatte man die Probe, den AES - Analysator, die AES - Kanone, die Ar - Kanone, den QMS - Kopf, Teile der Kryopumpe und die beiden Ionisationsmanometer im Blickfeld.

2.2 Meßmethoden

2.2.1 Augerelektronenspektroskopie

Allgemeine Grundlagen

Die Augerelektronenspektroskopie (AES) eignet sich besonders gut zur Analyse von Oberflächenzusammensetzungen und ist für diesen Zweck deshalb zu d e r Standardmethode geworden. Dies liegt daran, daß die geringe Informationstiefe von zwei bis zehn Atomlagen eine wirkliche Oberflächenanalyse ohne zu starke Volumeneinflüsse gestattet. Außerdem vereinfacht die Unabhängigkeit der Energie der Augerelektronen von der Energie der Primärelektronen den experimentellen Aufwand und die Auswertung der Spektren verglichen mit anderen Methoden. Mit Gegenfeldanalysatoren und Lock - in - Technik ist es heute möglich, mit relativ geringem Aufwand Auflösungen von 1 % einer Monoschicht zu erhalten. Zu AES existiert heute eine ganze Reihe guter Übersichtsarbeiten (183 - 188) , so daß hier nur die wichtigsten Grundlagen zusammengefaßt werden sollen.

Um optimale Oberflächensensitivität und Elektronenausbeute zu erhalten werden normalerweise die Primärelektronen unter einem Winkel von 15^{0} und einer Energie, die das 2,5 - 3-fache des energetisch höchsten AES - Peaks der Probenatome beträgt, auf die geerdete Probe eingeschossen (s. Abb. 2.3). In der Probe können Atomniveaus ionisiert werden sofern deren Bindungsenergie kleiner ist als die Primärelektronenenergie E_p. Das e i n f a c h ionisierte Atom kehrt in Konkurrenz zur Röntgenemission unter Aussendung von Augerelektronen in den Grundzustand zurück. Entsprechend Abb. 2.4 wird hierzu das Loch im Rumpfniveau durch ein Elektron aus einem höheren Niveau aufgefüllt. Mit der freiwerdenden Energie wird ein anderes Elektron angeregt. Beide Vorgänge laufen gekoppelt als Zweielektronenprozeß ab; es gelten k e i n e speziellen Auswahlregeln im Gegensatz zur optischen Spektroskopie. Für den dargestellten $L_{2,3}VV$ - Übergang muß die Energieerhaltung gelten

$$(1) \qquad -E = E_{2,3} - E_{V_1} - E_{V_2}$$

($E_{2,3}$, E_{V_1}, E_{V_2} < 0 !) . Wenn $E > \emptyset_A$, hat das emittierte Elektron über dem Analysator die kinetische Energie

$$(2) \qquad E_{kin} = E - e\emptyset_A$$

$$= - E_{2,3} + E_{V_1} + E_{V_2} - e\emptyset_A$$

(wobei $e\emptyset_A$ die Elektronenaustrittsarbeit des Analysatorgitters ist).

Der Analysator selektiert die Sekundärelektronen nach E_{kin}. Im Falle des verwendeten Vier - Gitter - Gegenfeld - Analysators liegen das erste und das vierte Gitter auf Erdpotential. An den beiden mittleren Gittern liegt ein Bremspotential, das mit einer Wechselspannung von ca 1 khz und einigen Volt moduliert ist. Die Gesamtheit aller Sekundärelektronen, deren kinetische Energie größer ist als das Bremspotential, erreicht den Kollektor und wird mithilfe der Lock-in-Technik registriert. Registriert wird die 1. Ableitung der Intensität nach der Energie (=Bremspotential V_R) also die Energieverteilung $N(E_{kin}) = dI/dV_R$. Bei Registrierung der 1. Oberfrequenz erhält man die 2. Ableitung der Intensität, bzw die 1. Ableitung der Energieverteilung $dN(E_{kin}) / dE_{kin} = d^2I / dV_R^2$. Aus der Kombination bekannter Bindungsenergien der beteiligten Niveaus ergeben sich entsprechend dem Probenmaterial nach Gl (2) mögliche kinetische Energien, bei denen erhöhte Sekundärelektronenemission aufgrund des Augerprozesses stattfinden kann. Diese für die Probenatome charakteristischen Zusatzemissionen sind dem breiten Kontinuum der Sekundärelektronen überlagert und erscheinen in der Ableitung der Energieverteilung als ausgeprägte Peaks. An dem Augerprozeß sind Elektronen dreier Niveaus beteiligt und es hinterbleibt ein d o p p e l t ionisiertes Atom. Die Augersignale sind relativ breit und ihre Energie ergibt sich nicht einfach aus Niveauschemata neutraler oder einfach bzw doppelt ionisierter Atome. Im allgemeinen charakterisiert man Augerpeaks durch die Energie ihres hochenergetischen Minimums und die Angabe des zugrundeliegenden Niveau - Tripletts. Charakteristische Energien sind heute für fast alle Elemente tabelliert und erlauben so eine relativ einfache qualitative Analyse.

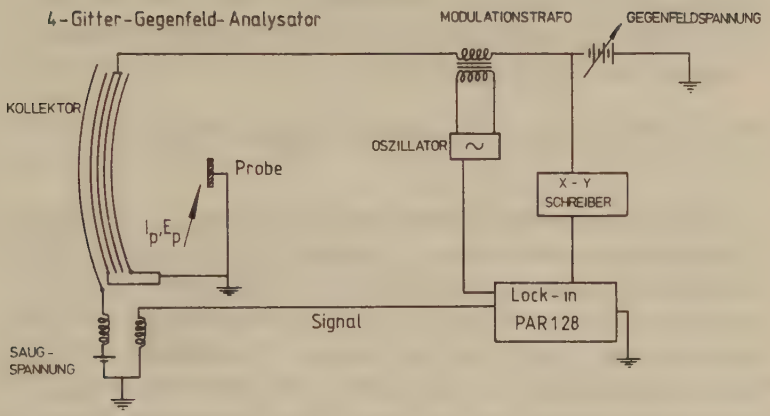


Abb. 2.3 Gesamtschaltbild der AES - Meßanordnung

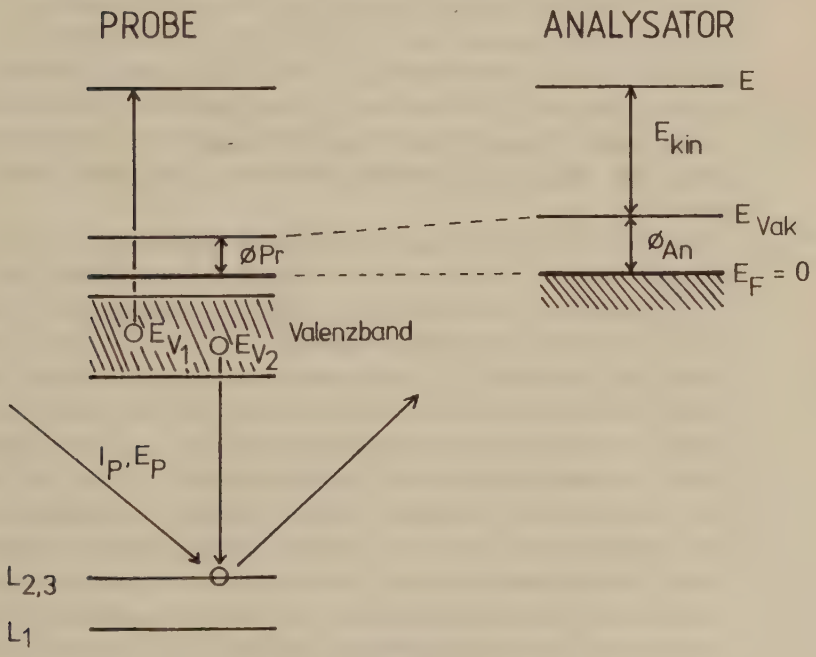


Abb. 2.4 AES - Anregungsmechanismus

Konzentrationsbestimmungen (187 , 188)

Konzentrationsbestimmungen sind prinzipiell möglich aus den Peak - Intensitäten von Augerspektren. Eine solche Bestimmung hätte über folgende Beziehung zu erfolgen:

$$I_A = \sigma(E_p) \cdot (1 - \omega) \cdot I_p \cdot \cos\varphi_p \cdot \Omega \cdot T \cdot \sum_i N_i \cdot r_i \cdot q_i$$

$\sigma(E_p)$ ist der Ionisationsquerschnitt des Niveaus, das durch die Primärelektronen der Energie E_p ionisiert wird. σ kann experimentell unter Berücksichtigung der Ionisationsenergie des betreffenden Niveaus und seiner Elektronenzahl bestimmt werden. $1 - \omega$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß der Ionisation tatsächlich ein Augerprozeß folgt. I_p ist die Intensität des Primärelektronenstroms, φ_p dessen Einfallswinkel zur Oberfläche. T die Durchlässigkeit des Gittersystems des Analysators und Ω der Raumwinkel des Analysators können ebenfalls experimentell ermittelt werden. q ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Augerelektron, das den Ort seiner Entstehung in Richtung des Augeranalysators verläßt, diesen ohne Energieverlust erreicht. r ist der Rückstreufaktor und wird durch den Quotienten aus dem effektiven Elektronenstrom in einer bestimmten Kristalltiefe und E_p gegeben, wobei die Energieverteilung der einfallenden Elektronen und der jeweilige Ionisationsquerschnitt berücksichtigt werden müssen.

Falls also durch entsprechende Messungen und Berechnungen σ, ω, I_p, φ_p, Ω, T, r und q bekannt sind, kann aus den Intensitäten I_A von Augerlinien die Anzahl N_i der Atome einer bestimmten Art i in den von dem Augerprozeß erfaßten obersten Atomlagen ermittelt werden. Leider sind diese Daten in vollem Umfang bisher noch nicht verfügbar. In der vorliegenden Arbeit wurde weniger Wert auf eine absolute Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung direkt aus den AES - Signalen gelegt, sondern vielmehr wurde durch Eichmessungen (zB mit LEED und XPS) eine Normierung erreicht. Deshalb wurden die Meßbedingungen in der Augeranordnung, die I_p, φ_p, Ω und T festlegen, über alle Meßreihen konstant gehalten. σ, ω, r und q werden als Eigenschaften der Probenkomponenten in erster Näherung als konstant angenommen. Aufgrund der in obiger Gleichung gegebenen linearen Beziehung ist es dann mög-

lich über die Intensitätsverhältnisse der Augerlinien der verschiedenen Elemente zueinander deren Konzentrationen in den obersten Atomlagen und deren Änderungen eindeutig zu erfassen.

Im einzelnen wurden normalerweise die nachfolgenden Meßbedingungen für AES verwendet:

Primärelektronenenergie:	2.4	kV
Emissionsstrom (gemessen am Ausgang der Elektronenkanone):	50	µA
Modulationsfrequenz:	1.3	kHz
Modulationsamplitude:	10	V
Sweepgeschwindigkeit:	0.25	V/sec
Lock - in - Empfindlichkeit:	2500 - 2.5	µV
Lock - in-Ausgangsspannung:	1	V
Zeitkonstante des Lock - in - Verstärkers:	0.1 - 1	sec

2.2.2 Thermische - Desorptions - Spektroskopie (TDS)

Auch hierzu gibt es eine ganze Reihe guter Übersichtsarbeiten (190 - 194) , deshalb soll hier nur ein knapper Überblick gegeben werden. Erhöht man kontinuierlich die Temperatur einer adsorbatbedeckten Probe, so erfolgt durch Desorption ein Druckanstieg in der Gasphase, der mit einem Massenspektrometer zeitlich verfolgt werden kann.
Nimmt man an, daß ein einmal desorbiertes Molekül oder Atom nicht wieder auf der Probe adsorbiert wird, so kann die Desorptionsrate folgendermaßen formuliert werden:

$$(1) \quad - dn/dt = n^x \cdot \nu \cdot \exp(- E^D/RT)$$

n = Zahl der adsorbierten Teilchen
ν = Frequenzfaktor
x = Reaktionsordnung der Desorption
E_D = Aktivierungsenergie der Desorption

Ist bei dem Desorptionsexperiment die Pumpgeschwindigkeit hoch genug, so daß ein desorbiertes Teilchen im Druckmeßgerät nur einmal registriert wird, so ist der Druckanstieg N ein direktes Maß für die Konzentration der pro Zeiteinheit desorbierenden Gasteilchen und es gilt:

$$(2) \quad N \sim - dn/dt$$

Für die maximale Desorptionsrate $- dN/dt = 0$, gilt dann folgender Zusammenhang zwischen Maximums - Temperatur und Desorptionsenergie (falls E_D unabhängig von der Oberflächenkonzentration ist):

$$(3) \quad E_D/RT_m^2 = - x \cdot d(\ln n)/ dT_m$$

T_m = Maximumstemperatur, Temperatur, bei der der höchste Druckanstieg gemessen wurde.

Substituiert man $d(\ln n)/dT_m$ aus Gleichung (1), so ergibt sich für

für den Fall, daß die Desorption nach 1. Ordnung verläuft, der Ausdruck:

$$(4) \qquad E_D/RT_m^2 = \nu/b \cdot \exp(-E_D/RT_m)$$

wobei $b = (dT/dt)_{T_m}$ = Aufheizgeschwindigkeit bei T_m

Für die Desorptionsenergie ergibt sich dann:

$$(5) \qquad E_D/RT_m = \ln(\nu/b) - \ln(E_D/RT_m^2)$$

Diese Gleichung kann weiter vereinfacht werden, da der letzte Term auf der rechten Seite von Gleichung (5) nur eine kleine Korrektur der interessierenden Parameter bedingt. Man erhält schließlich für eine Desorption nach 1. Ordnung den Ausdruck:

$$(6) \qquad E_D/RT_m = \ln(\nu/b) + \ln(T_m/\ln(\nu/b))$$

Sind ν, b und T_m bekannt, so kann E_D ermittelt werden.

Erfolgt die Desorption nach einem Zeitgesetz 2. Ordnung, so ergibt sich ein Ausdruck der folgenden Form:

$$(7) \qquad E_D/RT_m^2 = n_o \cdot \nu/b \cdot \exp(-E_D/RT_m)$$

n_o = Gesamtzahl der adsorbierten Moleküle.
Trägt man $\ln(n_o T_m^2)$ gegen $1/T_m$ auf, so läßt sich aus der Steigung die Aktivierungsenergie der Desorption bestimmen.

Wichtig ist noch die Tatsache, daß T_m für eine Desorption 1. Ordnung vom Bedeckungsgrad unabhängig ist, bei einer Desorption 2. Ordnung jedoch mit steigendem Bedeckungsgrad zu tieferen Temperaturen absinkt. Es muß jedoch beachtet werden, daß uU der Frequenzfaktor selbst keine Konstante ist, sondern bedeckungsabhängig sein kann. Deshalb ist eine völlig eindeutige Auswertung von Thermischen - Desorptionsspektren nur durch eine wesentlich aufwendigere Analyse der Meßdaten möglich.

Bei allen Desorptionsmessungen muß sichergestellt sein, daß das adsorbierte Gas auch tatsächlich desorbiert und nicht eventuell zerfällt oder mit Oberflächenatomen reagiert, deshalb ist die Verwendung eines Massenspektrometers zur Identifizierung der desorbierenden Teilchen unerläßlich.
Wie ein Vergleich mit den von McCarroll gerechneten Modellspektren zeigt (192) , ist die Pumpleistung in der hier verwendeten Apparatur so gut, daß von daher keine Verfälschung der Spektren auftreten sollte.

2.2.3 Umsatzmessungen

Es ist zu unterscheiden zwischen Umsatzmessungen im abgeschlossenen System (Rührkesselreaktor) und im durchflossenen System (Flow System). Im abgeschlossenen System kann durch Messung der Partialdrücke in Abhängigkeit von der Zeit im allgemeinen die Reaktionsgeschwindigkeit und eventuell die Reaktionsordnung bestimmt werden. Bei der verwendeten Apparatur war jedoch, unter anderem aufgrund eines Leak - Ventils als Blende, die Auflösung und Reproduzierbarkeit für derlei kinetische Messungen zu schlecht (s. Abschnitt 6.4). Im Flow System dagegen wird der jeweils stationäre Partialdruck bei konstantem Gaszufluß und Abfluß (die Pumpgeschwindigkeit ist konstant) gemessen. In diesem konstanten Fluß gilt dann $p_i \sim dp_i / dt$, dh der gemessene Partialdruck und seine Temperaturabhängigkeit können zB zur Bestimmung von Aktivierungsenergien verwendet werden. Zu den Grundlagen der Analyse von kinetischen Messungen und der Kinetik von Oberflächenreaktionen sei auf die Literatur (173 - 182) , zur Massenspektrometrie auf (198) verwiesen.

2.3 Die Gase

Es zeigte sich, daß für die durchgeführten Untersuchungen wirklich hochreine Gase erforderlich sind, so sind bei einem effektiv 99.9 %-igen Gas die Verunreinigungen im 10^{-10} Torr-Bereich, bei einem Arbeitsdruck im 10^{-7} Torr-Bereich. Bei nicht allzu großen Dosen (Expositionszeiten) ist dies für ein gegen Sauerstoff extrem empfindliches Material wie Eisen gerade noch tolerierbar. Im Bereich von 1 atm ist dagegen im Grunde eine Gasreinheit von mindestens 99.9999 % erforderlich, es sei denn, es handelt sich bei den Verunreinigungen um Inertgase. Während bei Argon und Sauerstoff die Reinheit der Linde 5.0 bzw. 4.5 Minican Gasdruckdosen für den Verwendungszweck ausreichte, war dies bei Wasserstoff und Stickstoff nicht der Fall. Als Alternative kamen Glasflaschen aufgrund des zu geringen Inhalts nicht in Frage. Die schließlich verwendeten Linde Gase H_2 5.5 (auf 200 atü) und N_2 5.5 (150 atü) in Stahlflaschen, wurden im System mit dem Massenspektrometer auf ihre effektive Reinheit überprüft. Für N_2 wurde eine effektive Reinheit von 4.0 (99.99 %), für H_2 eine von 3.0 (99.9 %) ermittelt. Es ist allerdings schwer zu entscheiden, ob die Hauptverunreinigung des Wasserstoffs (H_2O) nicht in sekundärerer Reaktion an den heißen Teilen des Massenspektrometers selbst bzw der Umgebung entstanden ist. Durch Ausfrieren von H_2O und CO_2 in den Zuleitungen konnte der Anteil der Verunreinigungen so abgesenkt werden, daß sie bei Meßzeiten um 1 h nicht mehr ins Gewicht fielen. Der Einsatz einer Kryopumpe im Rezipienten erwies sich zur Senkung des p_{H_2O} und des p_{CO_2} ebenfalls als sehr günstig.

2.4 Die Proben

2.4.1 Die Probenhalterung

In allen Fällen war am L - Stück des Manipulators eine Al_2O_3 - Keramikplatte mit entsprechenden Bohrungen befestigt , an der sich Steher zur Befestigung der Proben befanden. Im Falle des Einkristallscheibchens und des Bleches wurden die Proben jeweils zwischen zwei 0.18 mm dicken Wolframdrähten durch Punktschweißen befestigt, die ihrerseits links und rechts auf Steher aus Molybdän oder V2A geschweißt waren. Der Draht (ca 50 cm lang) war zu einer Spirale von ca 4 mm Durchmesser und ca 3 cm Länge gewendelt und mit Klemmen an zwei vergoldeten Kupferstehern befestigt.

2.4.2 Heizung und Temperaturmessung

Die Heizung erfolgt in allen drei Fällen durch Widerstandsheizung mit Gleichstrom aus einem stabilisierten Netzgerät. Bei Blech und Einkristall wurde mittels eines an die Mitte der Seitenkante angepunkteten (Thermoelements (Ni/NiCr) die Thermospannung mit einem Digitalvoltmeter gemessen und daraus die Temperatur bestimmt. Im Falle des Drahtes mußte zuerst eine TemperaturWiderstandskurve nach der Literatur (199) errechnet werden. Dann konnte aus genauer Messung von Strom und Spannung der Widerstand und damit die Temperatur bestimmt werden.

2.4.3 Reinigung der Proben

Einkristallflächen

Es handelte sich hierbei um ein aus einem Einkristall orientiert geschnittenes rundes Scheibchen von ca 1 mm Dicke und 0.55 cm^2 Fläche. Der Einkristall hatte eine Reinheit von 99.99 % und stammte von der Firma Metals Research. Einkristallflächen dürfen auf keinen Fall längere Zeit oder gar in verunreinigtem Zustand über 1170 K (alpha-

gamma Umwandlungspunkt) erhitzt werden, bei stark verunreinigten Proben sollte man sogar unterhalb 900 K bleiben. Vor dem ersten Argonionenbeschuß wird deshalb nur kurz bis 900 K hochgeheizt. Der Beschuß erfolgt mit mindestens 600 eV und 5 - 10 A bei Raumtemperatur für zunächst 10 min. Anschließend wird 6 - 16 h bei ca 950 K und einem Restgasdruck kleiner als 1×10^{-9} Torr zur Entgasung der Probe getempert. Nach Argonbeschuß (Daten wie oben, aber maximal 5 min Dauer) wird nun ein Augerspektrum aufgenommen. Zeigt sich starke Verunreinigung mit Kohlenstoff, wird bei Raumtemperatur (RT) 100 sec 1×10^{-7} Torr Sauerstoff eingelassen (entsprechend an einer reinen Fläche ca 1 Monoschicht O) und nach Abpumpen bis auf ca 950 K hochgeheizt und dort ca 30 min getempert, damit der Schwefel an die Oberfläche segregiert. Anschließend an die Aufnahme eines Auger-Spektrums wird wieder 2 - 3 min gesputtert, 10 min bei 770 K getempert und erneut die Oberflächen - Zusammensetzung analysiert. Dieser Zyklus wird solange wiederholt bis nach Tempern maximal 5 % einer Monoschicht S bzw C an der Oberfläche nachzuweisen ist. Üblicherweise waren 10 - 15 Reinigungszyklen ausgehend von 99.995 %-igen Proben notwendig.

Blech

Es handelte sich um 0.2 mm dicke, quadratische Proben (99.999 %, von Material Research) von ca 1 cm^2 Fläche.
Wahrscheinlich ist die angegebene Reinheit nicht zutreffend, da die Reinigung im allgemeinen schwieriger war als bei den Einkristallflächen. Andererseits ist hier keine irreversible Rekonstruktion zu befürchten, weshalb höhere Temperaturen als bei den Einkristallflächen anwendbar sind. Zunächst wird die Probe 12 - 16 h bei ca 1100 K entgast. Sodann wird 5 min gesputtert (Daten wie oben), anschließend wieder ca 15 min auf 1100 K getempert und dann wieder 5 min gesputtert. Mehrfache Wiederholung führt zu einer Verarmung an Schwefel. Durch mehrere Oxidations - Reduktions - Argonbeschuß - Zyklen (wie oben, unter Auslassung des 15 min Temperns bei 1100 K) bringt man dann die Probe recht schnell auf AES - Reinheit.

Draht

Der verwendete Draht war 0.2 mm dick, von 99.999 %-iger Reinheit und stammte von der Firma Material Research.

Es ist zwar prinzipiell möglich, auch Drähte in Argon durch Hochheizen bis zum Glühen und Hochlegen gegen den Rezipienten auf negatives Potential von ca 600 eV durch Argonbeschuß zu reinigen, jedoch war dies hier apparativ nicht möglich. Auch ist der Effekt nicht so gut wie bei normalem Beschuß, so daß der Draht nicht zu sehr verunreinigt sein darf. Normalerweise wurde der Draht bei ca 1000 K für 10 h entgast und sodann durch Oxidations - Reduktionszyklen (s. o.) gereinigt. Prinzipiell reagiert nämlich auch der Schwefel als SO_2 und SO_3 ab, allerdings schlechter als der Kohlenstoff als CO bzw CO_2. Stagniert die Reinigung, dann kann auch noch durch größere Oxidation ein guter Effekt erzielt werden. Dazu wird der Draht bei ca 5×10^{-5} Torr Sauerstoff bei 800 - 900 K solange erhitzt, bis er aufgrund der Oxidation gerade blauschwarz anläuft. Anschließend wird bei 5×10^{-3} Torr Ammoniak bei ca 1000 K reduziert. Nach Hochheizen bis 1100 K und ca 30 min Tempern bei 800 K sollte der Draht bis auf letzte Spuren Stickstoff völlig sauber sein. Andernfalls muß die Gesamtprozedur von Anfang an wiederholt werden.

3. Adsorption und Zerfall von Ammoniak an Eisenoberflächen

3.1.1 Adsorption von Ammoniak und die Bestimmung des Haftkoeffizienten

Abb. 3.1 zeigt das Reaktionsgleichungssystem des Ammoniakzerfalls. Er läuft in 6 Schritten ab, die Schritte (7), (8) und (9) sind nur Nebenreaktionen.
Wir wählen bei unseren Adsorptionsversuchen die Temperatur so, daß v_{+5} (die Wasserstoff - Desorption) relativ schnell abläuft, und da auch v_{-5} (die Wasserstoff - Adsorption) aufgrund des geringen p_{H_2} vernachlässigbar ist, können wir die Rückreaktionsschritte, also v_{-2}, v_{-3} und v_{-4} ebenfalls unberücksichtigt lassen. Dies ist bei Temperaturen oberhalb 420 K bei Adsorption im Ammoniakdurchfluß (Flow system) sicherlich der Fall. Andererseits darf die Temperatur nicht so groß sein, daß während der Messung ins Gewicht fallende Stickstoffverluste von der Oberfläche durch Desorption stattfinden. Bei Temperaturen kleiner 670 K ist v_{+6} mit Sicherheit entsprechend klein (s. dazu auch (105 - 107 , 113) und Abschnitt 5 dieser Arbeit). Die Geschwindigkeiten, mit denen sich der durch den Zerfall des Ammoniaks an der Oberfläche adsorbierte Stickstoff im Volumen löst bzw zu Fe_4N - Bildung verbraucht wird, v_7 und v_9, sollten ebenfalls möglichst klein sein. Dies kann man für nicht zu lange Adsorptionszeiten und niedere Stickstoffbedeckungen dadurch erreichen, daß man von Proben ausgeht, die schon eine gewisse Stickstoffsättigung des Volumens aufweisen. Dies trifft bei Proben zu, die bei relativ hohen Temperaturen (um 1000 K) und Drücken (um 10^{-2} Torr) bis zur Bildung mehrerer Schichten Fe_4N nitriert worden sind. Entgast man nun diese Proben im UHV bei ähnlich hohen Temperaturen, so erhält man anschließend durch abwechselndes Sputtern mit Argon bei Raumtemperatur und Tempern bei der geplanten Adsorptionstemperatur relativ "oberflächenstabile" Proben. Da die Proben im tiefen Volumen nahezu alpha - Sättigungskonzentrationen an Stickstoff besitzen (wie man zB an Fe - Draht durch die Lage des alpha - gamma - Umwandlungspunkts überprüfen kann, der sich durch ein Rucken des Drahtes äußert), gegen die eine Restkonzentration an der Oberflä-

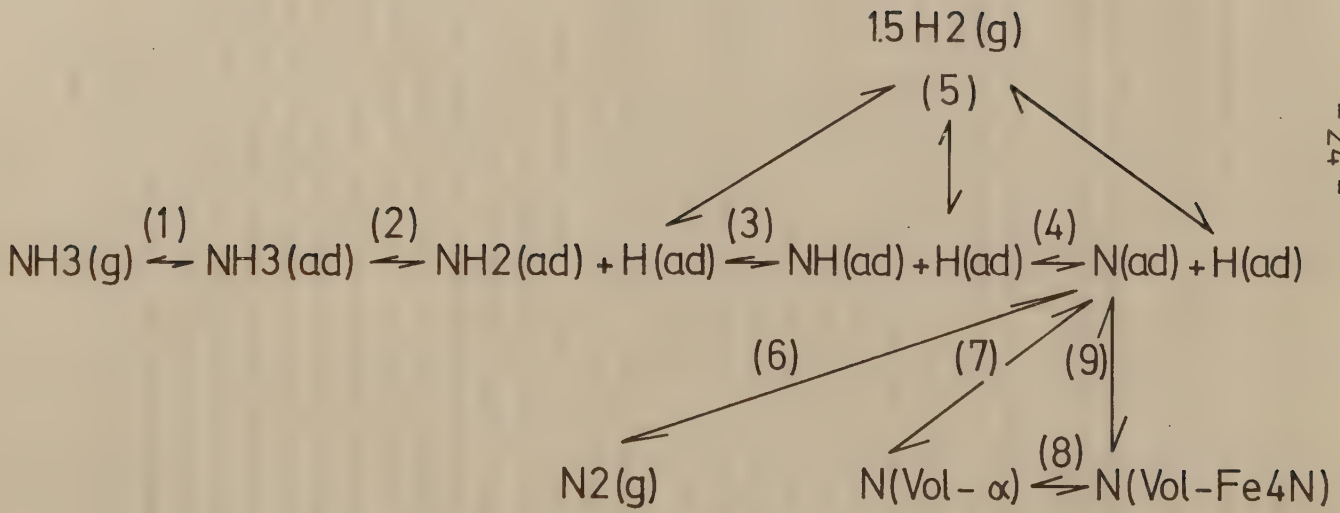


Abb. 3.1 Reaktionsgleichungssystem des Ammoniakzerfalls

che von ca Θ_N = 0.05 quasistabil ist, sind v_7 und v_9 auf Minimalwerte gedrückt. Bei kurzen Adsorptions- bzw Meßzeiten wird Θ_N nicht sehr stark durch Volumeneffekte verfälscht. Wenn nun v_{-1} klein ist im Verhältnis zu $v_{+2, +3, +4}$, dann lassen sich durch Bestimmung von Θ_N mittels AES Rückschlüsse auf die Geschwindigkeit der Ammoniakadsorption, v_{+1}, ziehen. Die Adsorption der instabilen Spezies NH_3 verfolgen wir also über die Bildung der stabilen Spezies N(ad). Abb. 3.2 zeigt die "Adsorptionsisotherme" y_N (AES - Peakintensitätenverhältnis N 380 eV/ Fe 655 eV) aufgetragen gegen die Dosis NH_3. Die fehlende Temperaturabhängigkeit zeigt, daß die Aktivierungsenergie für die NH_3 - Adsorption so klein ist, daß sie im Rahmen unserer Meßgenauigkeit nicht zu bestimmen ist. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit den Untersuchungen von Grunze, Boszo und Weiss (110 - 112 , 115 , 116) , die für Fe (111), (110) und (100) die Aktivierungsenergie der Ammoniakadsorption als annähernd 0 bestimmten. An Fe (111) bestimmten sie die Aktivierungsenergie von v_{+2} zu maximal 8 Kcal. In dieser Größenordnung muß die Aktivierungsenergie der Zerfallsschritte auch bei uns am polykristallinen Material liegen, käme sie nämlich in die Größenordnung der Aktivierungsenergie der Ammoniakdesorption (10 - 12 Kcal), so gälten die oben gemachten Voraussetzungen unserer Messung nicht mehr, und wir könnten keine identischen Adsorptionsisothermen für verschiedene Temperaturen erwarten.

Aus erweiterten Messungen vor allem im Anfangsbereich der Adsorption wurden nun aus der Steigung von n_N/Dosis - Kurven die Haftkoeffizienten für verschiedene Bedeckungen bestimmt. Dazu war es nötig, die y_N - Werte in Stickstoffoberflächenkonzentrationen bzw -bedeckungen umzurechnen. Aus verschiedenen Untersuchungen (105 - 107 , 113) weiß man, daß die maximale Stickstoffoberflächenkonzentration an den Eisenflächen (111), (110) und (100) mit 6×10^{14} N- Atomen / cm^2 praktisch gleich ist und einem y_N - Wert von 0.85 $\pm$ 0.05 entspricht. Aufgrund der verschieden großen Zahl von Eisenatomen in der ersten Atomlage der verschieden orientierten Einkristalloberflächen entspricht dies an der wenig dichtesten Fläche (111) einem $\Theta_{N\ max}$ von 0.86 und an der dichtesten Fläche (110) $\Theta_{N\ max}$ = 0.35 . Es erscheint daher für den Zweck dieser Untersuchung am sinnvollsten, die Bedeckung als relativen Wert $\Theta_{N\ rel} = n_N/n_{Nmax}$ anzugeben, da ja $n_{N\ max}$ für alle Flächen gleich ist.

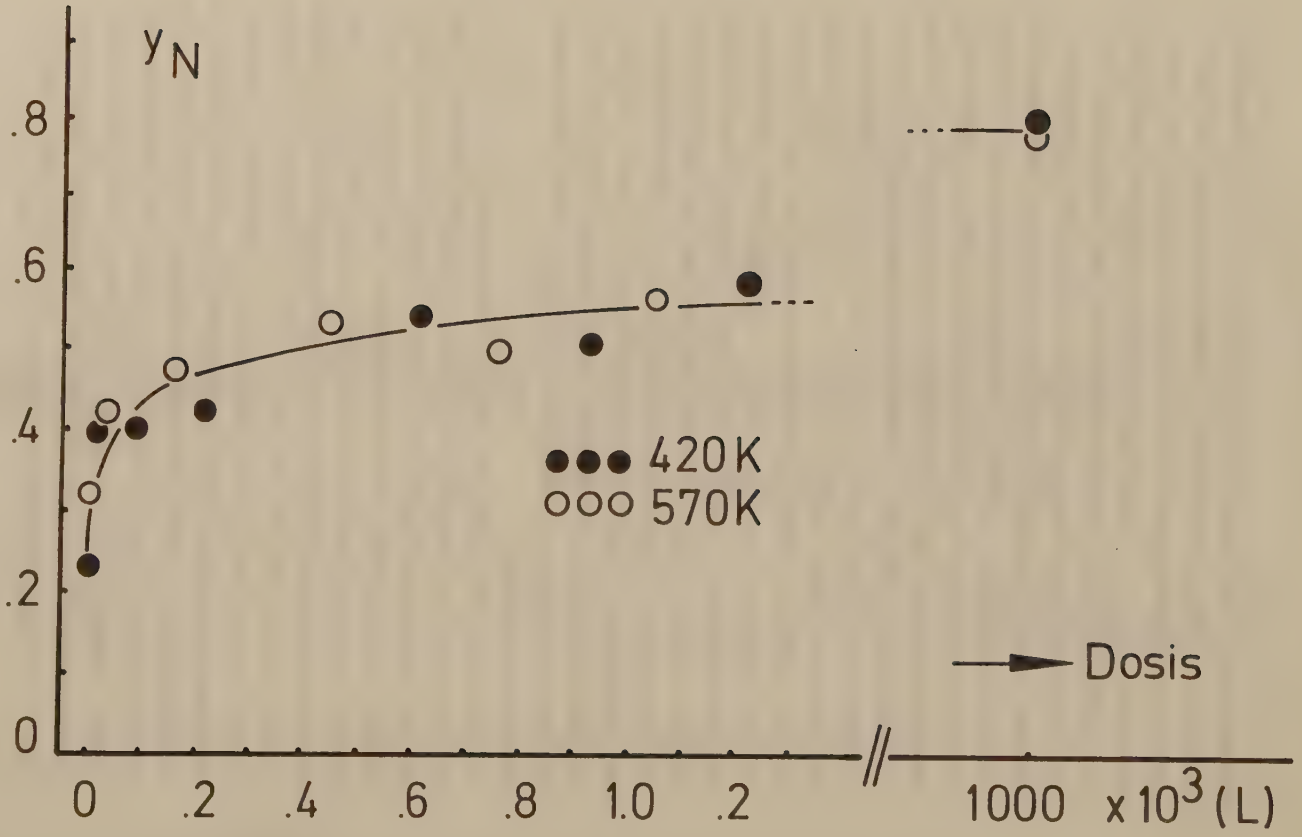


Abb. 3.2 Ammoniak - "Adsorptionsisotherme"

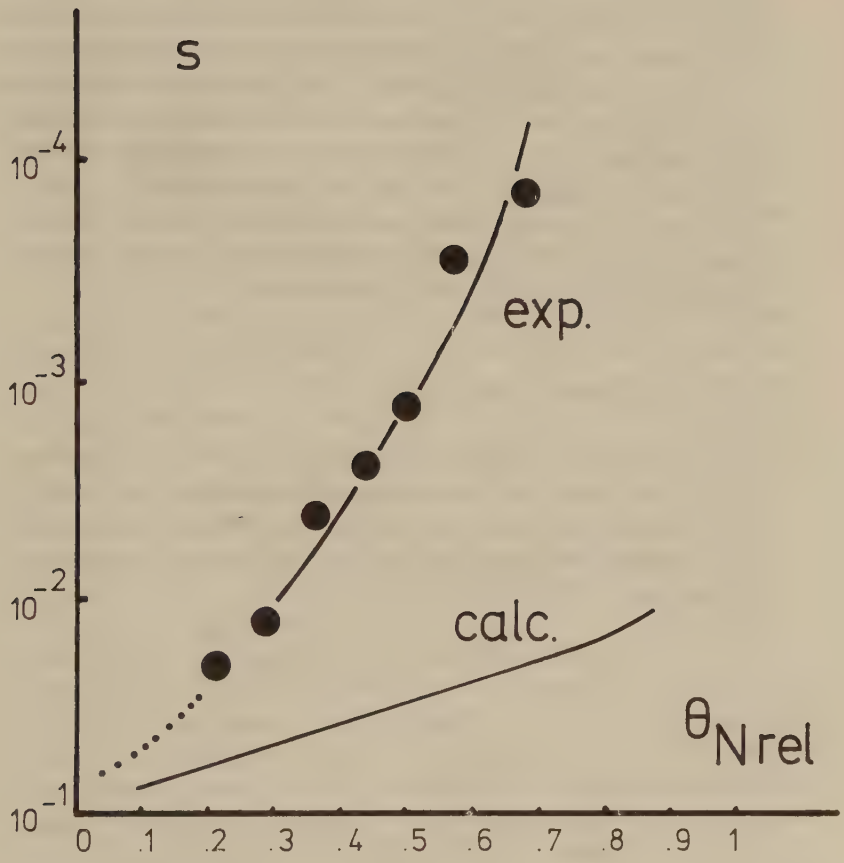


Abb. 3.3 Bedeckungsabhängigkeit des Ammoniakhaftkoeffizienten

Abb. 3.3 zeigt die ermittelte Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Bedeckung. Der Anfangshaftkoeffizient läßt sich zu ca 0.1 extrapolieren und entspricht recht gut den von Weiss et al ermittelten Werten (ca 0.16). Der in Abb. 3.3 auch noch eingetragene Verlauf von s nach $s = s_0 \times (1 - \Theta_N)$ wie er eigentlich zu erwarten wäre, weicht stark vom gemessenen ab. Die Abweichung beruht auf Volumenverlusten, die zu einem niederen Θ_N - Wert führen. Höhere Dosen entsprechen bei gleichem Druck längeren Adsorptionszeiten und damit hat der ursprünglich an der Oberfläche befindliche Stickstoff mehr Zeit ins Volumen zu segregieren, und die im Vergleich zu v_{+1} relativ kleine Segregationsgeschwindigkeit v_{+7} macht sich nun doch bemerkbar.
Durch den Volumeneffekt werden also zu niedrige Θ_N - Werte vorgetäuscht. Die große Bedeutung von Volumeneffekten zeigten auch alle Untersuchungen von Weiss et al im System N/Fe .

3.1.2 Zusammenfassung:

Die Adsorption des Ammoniaks an polykristallinem Eisen ist nicht aktiviert und findet mit einem Anfangshaftkoeffizienten von ca 0.1 statt. Der weitere Zerfall des adsorbierten Ammoniaks läuft mit relativ niederen Aktivierungsenergien im Bereich von 0 bis maximal 10 Kcal ab.

3.2 Der Zerfall von Ammoniak

3.2.1 Übersicht über frühere Ergebnisse

Die bisherigen Untersuchungen des Ammoniakzerfalls an Eisenkatalysatoren brachten keine übereinstimmenden Ergebnisse ,ein eindeutiger Mechanismus konnte bislang nicht aufgestellt werden.
So fanden Mittasch et al (78) bei 600 Torr NH_3 und 630 K für den Zerfall an unpromotierten und promotierten Eisenkatalysatoren eine Reaktion 0. Ordnung bezüglich p_{NH_3} und schließen auf den Eisennitridzerfall als langsamsten Schritt. Kunsmann (79) fand zwischen 10 und 330 Torr NH_3 keine eindeutige Reaktionsordnung an Fe - Al_2O_3 - K_2O - Katalysatoren. Bei höheren Temperaturen, über 830 K, bestimmte er die Aktivierungsenergie zu ca 20 Kcal/Mol, bei niedereren Temperaturen zu 51 Kcal/Mol. Winter (80) bestimmte in ausführlichen Messungen bis zu 600 Torr Gesamtdruck und bis 970 K in NH_3/H_2 -Mischungen eine Reaktionsordnung von 0.9 bezüglich p_{NH_3} und von 1.5 bezüglich p_{H_2} . Bei kleinen p_{H_2} wurde die Reaktion bezüglich p_{NH_3} 0. Ordnung. Die Aktivierungsenergie des Zerfalls $E^+_{-NH_3}$ bestimmte er zu ca 51 Kcal/Mol. Love und Brunauer (81) untersuchten verschieden promotierte Katalysatoren im NH_3/H_2 - Gemisch bei 620 bis 710 K und fanden von 44 - 29 Kcal/Mol schwankende Werte für $E^+_{-NH_3}$. Brunauer et al (82) stellten ähnlich wie schon Temkin (11 , 12) eine theoretisch "exakt" abgeleitete Geschwindigkeitsgleichung für den Zerfall in NH_3/H_2 - Mischungen auf, die gute Übereinstimmung mit verschiedenen Experimenten brachte. Jedoch ist eine bestimmte Geschwindigkeitsgleichung bei Unkenntnis der elementaren Schritte, wie Ferraris et al (26) schon zeigten, kein Beweis für einen bestimmten Mechanismus. Logan, Moss und Kemball (83) untersuchten mittels Massenspektrometrie den Zerfall an Eisenfilmen. Sie unterscheiden zwischen NH_3 - Zerfall, wofür sie $E^+_{-NH_3}$ zu 39 Kcal/Mol bestimmen, und Fe_4N - Zerfall mit derselben Aktivierungsenergie. Daß dabei auch noch ein Unterschied zwischen Zerfall an metallischem Eisen und Fe_4N bestehen soll, erscheint widersprüchlich. Diese Autoren kommen außerdem zu dem Schluß, daß die Stickstoffdesorption der geschwindigkeitsbestimmende

Schritt ist. Gundry et al (84) verfolgten mittels $\Delta\varphi$ - Messungen den Zerfall an Eisenfilmen. Sie kommen zum Ergebnis, daß NH_3 (ad), NH_2 (ad), NH (ad) und H (ad) nebeneinander vorliegen. Dies widerspricht den Vorstellungen, wonach der Zerfall über N_2H_x - Spezies bis hin zum N_2 verlaufen sollte . Das Ergebnis von Gundry et al steht in vollem Einklang mit den Untersuchungen aus unserem Laboratorium (109 - 112) und (115) , die ebenfalls einen schrittweisen Zerfall über NH_x feststellten.
Shvachko und Fogel (85) untersuchten den NH_3 - Zerfall bei 1×10^{-4} Torr mit SIMS. Sie bestimmten NH (ad) zur stabilsten Spezies an polykristallinem Eisen. FeN - Bruchstücke, die hinweisen auf Fe_4N (wie wir wissen Oberflächen - Nitrid) an den Oberflächen, fanden sie nur bei Temperaturen unterhalb 770 K . Schmidt (86) fand mit Feldionenmassenspektrometrie (FIMS) nur N_2H_x - Spezies beim Zerfall an Eisenspitzen. Doch kann dies auch aufgrund der extrem hohen Feldstärken an Sekundäreffekten liegen. An W (100) wurde mit UPS ebenfalls ein Zerfall über NH_x beobachtet (89) . Logan und Kemball (88) finden bei einer vergleichenden Untersuchung des NH_3 - Zerfalls an Metallfilmen von Fe, Ni, Co, Rh, Pt, Ru, Re, V, W die Stickstoffdesorption als jeweils geschwindigkeitsbestimmend. Dieses angeblich gleiche Verhalten der chemisch doch sehr unterschiedlichen Metalle erscheint jedoch sehr zweifelhaft. Löffler und Schmidt (87 , 90 , 91) untersuchten den NH_3 - Zerfall an Pt, Rh, Pd und Fe. Besonders gründlich wurde dabei der Zerfall an Eisen und Platin untersucht. Die Ergebnisse an Eisen werden analog zu denen an Platin interpretiert.
An Eisen (87) wurde der Zerfall an Draht bei 5×10^{-2} bis 1 Torr und 850 bis 1200 K untersucht. Ähnlich wie andere Autoren finden sie in wasserstofffreiem p_{NH_3} bei niederen Temperaturen und hohen Drücken 0. Ordnung bezüglich p_{NH_3} und eine Aktivierungsenergie von 49.6 Kcal/Mol. Die von ihnen analog zu Pt vorgeschlagene Geschwindigkeitsgleichung entsprechend einem Langmuir - Hinshelwood - Ausdruck für unimolekularen Zerfall an Oberflächen, die ja einen bestimmten Mechanismus unterstellt (Vorliegen eines Adsorptions - Desorptions - Gleichgewichts des Reaktanten unter Reaktion), ging dabei in die Bestimmung der Aktivierungsenergie nicht ein. Bestimmen sie jedoch aufgrund ihres LH - Mechanismus die Adsorptionswärme des Ammoniak zu

39 Kcal/Mol, so zeigt dies deutlich den Fehler, da diese um den Faktor 3 - 4 zu groß ist (s.u.). Auch diese Autoren unterscheiden zwischen dem Zerfall an Eisen und an Eisennitrid, wozu allerdings die falsche Annahme gemacht wird, die Fe_4N - Bildung sei bei hohen Temperaturen verboten. Die einfache Tatsache, daß in der Industrie gerade bei hohen Temperaturen um 1000 K nitriergehärtet wird, steht dazu in krassem Widerspruch (125 - 127 und 113) . Ein weiterer Fehler dieser Arbeit besteht darin, daß nicht zwischen Volumennitrid und Oberflächennitrid unterschieden wird, obwohl doch chemisch ein Unterschied bestehen müßte. Das Beispiel dieser recht umfassenden und gründlichen Untersuchung zeigt, wie komplex der Mechanismus des zunächst eher simpel erscheinenden Ammoniakzerfalls offenbar ist.

3.2.2 Die Kinetik des Ammoniakzerfalls an Eisen

In Abb. 3.1 ist das Gesamtreaktionsgleichungssystem des Ammoniakzerfalls an Eisen dargestellt. Die Reaktionsschritte (7), (8), und (9) sind lediglich Nebenreaktionen, die jedoch bei Zerfallsuntersuchungen ins Gewicht fallen können.
Aus den Untersuchungen von Weiss, Boszo und Grunze (110 , 111) , die die NH_3 - Adsorption, -Desorption und schrittweisen Zerfall an (111), (110) und (100) mit $\Delta\varphi$, TDS, LEED und UPS untersuchten, von Huber und Thiele (113) , die die Nitridbildung und den Zerfall verfolgten, sowie auch die Untersuchungen zu Wasserstoff und Stickstoffadsorption und Desorption durch Weiss et al (105 - 109 , 115) sind die wichtigsten Daten zu den Teilreaktionen des NH_3 - Zerfalls bekannt. Somit ist eine Diskussion des Mechanismus des Ammoniakzerfalls grundsätzlich möglich.
Es ist bekannt, daß die Adsorption des Ammoniaks in Schritt (1) nicht merklich aktiviert ist, die Aktivierungsenergie der Desorption beträgt 10 - 12 Kcal/Mol und entspricht der Adsorptionswärme. Die Schritte (2), (3) und (4) haben in Zerfallsrichtung eine maximale Aktivierungsenergie von 8 Kcal/Mol(110). Da die Wasserstoffadsorption nicht aktiviert ist, besitzt H_2 eine Adsorptionswärme von 10 - 26 Kcal/Mol,

entsprechend der Aktivierungsenergie der Desorption in Schritt (5). Da unter den angewandten experimentellen Bedingungen (Messung im Flow - system, in Gleichgewichtsferne der Gesamtreaktion) der p_{H_2} sehr klein ist, kann die Rückreaktion von (2), (3) und (4) aufgrund der relativ niederen Θ_H - Werte vernachlässigt werden. Die Desorption des Stickstoffs erfolgt mit einer Aktivierungsenergie von 50 - 59 Kcal/Mol. Unter Versuchsbedingungen kann die Readsorption in Schritt (6) vernachlässigt werden.
Das Reaktionsgleichungssystem vereinfacht sich also, wenn wir die Schritte (2), (3) und (4) noch formal zu einem Schritt zusammenfassen zu

$$NH_3\ (g) \xleftrightarrow{(1)} NH_3\ (ad) \xleftrightarrow{(2,3,4)} N\ (ad) \xleftrightarrow{(6)} 0.5\ N_2\ (g)$$

Es gilt nun unter diesen Voraussetzungen:

$$(1) \quad v_{+1} - v_{-1} \neq 0$$

da sich nie ein ungestörtes Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht einstellen kann. Die Differenz zwischen pro Zeiteinheit adsorbierten und desorbierten Molekülen entspricht genau der Anzahl der pro Zeiteinheit zerfallenden Moleküle. Deshalb gilt für die Zerfallsgesgeschwindigkeit des Ammoniaks v_{-NH_3}

$$(2) \quad v_{-NH_3} = v_{+1} - v_{-1}$$

Für p_{NH_3} = konstant und T= konstant stellen sich stationäre Oberflächenbedeckungen aller Spezies ein. Werden nun der Ammoniakadsorption-desorption genausoviele Moleküle entzogen, wie als N - Atome (formal, in Wirklichkeit natürlich N_2 - Moleküle) desorbieren können, gilt

$$(3) \quad d\,\Theta_{NH_3\ stat} / dt = v_{+1} - v_{-1} - v_{+6} = 0$$

$v_{+2,3,4}$ ist danach relativ groß gegenüber v_{+6} . Der Zerfall des Oberflächen - Nitrids, der bei Eisen der Stickstoffdesorption entspricht ist für den Zerfall des Ammoniaks geschwindigkeitsbestimmend. Aus Gl (2) wird damit

$$(4) \quad v_{-NH_3} = v_{+1} - v_{-1} = v_{+6}$$

Wenn aber die Nachlieferung des Stickstoffs im Vergleich zur Desorption schnell erfolgt, gilt für den Bereich tiefer Temperaturen und hoher Drücke, wo $v_{+2,3,4}$ größer als v_{+6} ist, daß dann $\Theta_{N\ stat} = konst = 1$ (für relative Angabe der Bedeckung). Damit wird aus Gl (4)

$$(5) \quad v_{-NH_3} = k_{+6} \cdot \Theta_{N\ stat} = k_{+6}$$

Für die Desorption des Stickstoffs wird Θ und nicht Θ_N^2 eingesetzt, da sich gezeigt hat, daß die Desorption des Stickstoffs an Eisen als Oberflächen - Nitridzerfall nach 1. Ordnung abläuft (105-107 , 113) . Wenn $\Theta_{N\ stat}$ praktisch 1 ist, folgt daraus, daß $\Theta_{NH_3\ stat}$ sehr viel kleiner ist als der derselben Temperatur und Druck entsprechende $\Theta_{NH_3\ Glgw}$ - Wert. Löst man Gl (3) nach $\Theta_{NH_3\ stat}$ auf, so gilt für den entsprechenden Druck und Temperaturbereich

$$(6) \quad \Theta_{NH_3\ stat} = k_{+6} / k_{-1}$$

Im Gegensatz zu einer Langmuir - Isotherme ist Θ_{NH_3} in diesem Bereich also vom Druck unabhängig und nimmt mit der Temperatur zu, da k_{+6} mit der Temperatur stärker zunimmt als k_{-1} .
Im Bereich relativ hoher Drücke und relativ tiefer Temperaturen, für den Gl (3) mit (6) gelten, erhält man also bei Arrhenius - Auftragung (ln - Umsatz gegen 1/T) eine Aktivierungsenergie, die genau dem Zerfall des OF - Nitrids entspricht, und ca 50 Kcal/Mol betragen sollte. Die Reaktion ist in diesem Bereich bezüglich p_{NH_3} 0. Ordnung. Die 0. Ordnung wurde bisher meist mit einer Langmuir - Isotherme des Ammoniaks im Sättigungsbereich erklärt. Im Mittelbereich von Druck und Temperatur ist $\Theta_{N\ stat}$ nicht mehr konstant, hängt also von der Stickstoff-

nachlieferung durch NH_3 (ad) ab. Dafür kann ausgehend von Gl (2) und unter Annahme der Stationarität aller Spezies eine Ausdruck abgeleitet werden, wie man ihn zB auch bei Schlosser (182) findet:

$$(7) \quad v_{-NH3} = \frac{k_{+1} \cdot k_{+2,3,4} \cdot k_{+6} \cdot pNH3}{(k_{+2,3,4} + k_{+6}) \cdot k_{+1} \cdot pNH3 + (k_{+2,3,4} + k_{-1}) \cdot k_{+6}}$$

Eine spezielle Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von einem bestimmten Reaktionsschritt ist nicht mehr gegeben. Die Reaktionsordnung bezüglich p_{NH_3} bewegt sich zwischen 0 und 1. Eine Arrhenius - Auftragung des ln - Umsatz gegen 1/T ergibt eine effektive Aktivierungsenergie, die keinem bestimmten Schritt zugeordnet werden kann. Man sieht, die Zerfallsgeschwindigkeit steigt mit der Temperatur langsamer an, die effektive Aktivierungsenergie sinkt ab.
Aus Gl (7) folgt als 2. Grenzfall für sehr große Temperaturen (und da k_{-1} immer kleiner als $k_{+2,3,4}$ ist)

$$(8) \quad v_{-NH3} = k_{+1} \cdot pNH3$$

Die Reaktion ist jetzt erster Ordnung bezüglich p_{NH_3}, die Geschwindigkeit ist temperaturunabhängig, E^{+}_{-NH3} ist also 0 geworden. Es heißt dies, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt geworden ist. Wir finden also für den Ammoniakzerfall an Eisen einen Mechanismus, bei dem bei relativ hohen Drücken und relativ tiefen Temperaturen die Stickstoffdesorption geschwindigkeitsbestimmend ist, und bei hohen Temperaturen und niederen Drücken die Ammoniakadsorption geschwindigkeitsbestimmend wird. Dies entspricht einem Wechsel in der Reaktionsordnung bezüglich p_{NH_3} von 0 nach 1 . Ein simpler Langmuir - Hinshelwood - Mechanismus für unimolekularen Oberflächenzerfall, entsprechend einem vorgelagerten Ammoniak - Adsorptions - Desorptionsgleichgewicht, gemäß

$$v_{-NH_3} = k_{Zerfall} \quad \Theta_{NH3\ Glgw} = k_Z \cdot K_{NH3\ ad} \cdot pNH3$$

gilt offenbar nie.

Damit läßt sich nun auch der ganze Umfang der Literaturangaben ohne größere Unstimmigkeiten interpretieren. So lassen sich die umfangreichen Meßdaten von Löffler und Schmidt (87) zum Zerfall in Glgw - Ferne (ohne Wasserstoffzusatz) mit dem hier entwickelten Mechanismus widerspruchsfrei erklären.
Aus ihren Meßdaten läßt sich bei 5×10^{-2} Torr NH_3 zwischen 875 K und 900 K E^+_{-NH3} zu ca 50 Kcal/Mol bestimmen, es gilt also Gl (5), zwischen 1200 und 1300 K ist E^+_{-NH3} jedoch bereits auf ca 7 Kcal/Mol gefallen, entsprechend dem Umschlag in Richtung Gl (8). Bei einem Druck von 1.2 Torr ergibt sich bei tiefen Temperaturen E^+_{-NH3} ebenfalls zu ca 50 Kcal/Mol, bis 1300 K fällt jedoch hier E^+_{-NH} nur auf ca 13 Kcal/Mol. Dies entspricht dem oben entwickelten Mechanismus, nach dem bei hohen Drücken E^+_{-NH3} langsamer mit der Temperatur fällt. Auch der beobachtete Wechsel in der Reaktionsordnung bezüglich p_{NH_3}, bei gleichem Druck mit steigender Temperatur von 0 nach 1, bestätigt unser Modell.

Auf die Abhängigkeit des Zerfalls vom Wasserstoffpartialdruck soll hier nur kurz eingegangen werden, da im Rahmen der vorliegenden Arbeit hierzu keine Experimente durchgeführt wurden. Bei größerem pH_2 / pNH_3 - Verhältnissen muß auf jeden Fall die Rückreaktion von (2), (3) und (4) berücksichtigt werden. Dadurch folgt immer eine umgekehrte Proportionalität der Zerfallsgeschwindigkeit zum pH_2, was auch von den meisten Autoren gefunden wird. Eine Steigerung der Aktivität durch H_2 - Zusatz zum NH_3 kann eigentlich nur damit erklärt werden, daß in Wirklichkeit ein NH_3 / O_2 / H_2 oder NH_3 / H_2O / H_2 - Gemisch vorliegt, der verwendete Ammoniak also nicht rein genug ist (s. a. Abschnitt 4). Die von Löffler und Schmidt angegebene Begründung für den von ihnen beobachteten Promotoreffekt des Wasserstoffs, wonach ein Unterschied besteht zwischen Zerfall an reinem Eisen und Fe_4N, ist ein Widerspruch in sich. Unabhängig davon, ob der Zerfall des Oberflächen - Nitrids geschwindigkeitsbestimmend ist oder nicht, der Ammoniakzerfall läuft immer über diesen Zustand ab. Wenn sich durch Hydrierung mit H_2 nun stickstofffreie Oberflächen - Plätze bilden, so heißt dies NH_3 - Bildung und daher Rückreaktion, aber nicht, daß nun mehr NH_3 adsorbieren und deshalb auch zerfallen kann. Im Gegensatz zur

Annahme von Löffler und Schmidt ist im übrigen die Fe_4N - Bildung bei hohen Temperaturen nicht verboten, sondern begünstigt. So reicht bei zB 1200 K ein $p_{NH_3}/p_{H_2}^{1.5}$ - Verhältnis von 0.03 zur Bildung von Fe_4N aus. Bei konstantem p_{NH_3} nimmt also die Konzentration von Fe_4N mit der Temperatur zu, und die Konzentration des Stickstoffs im koexistiernden Oberflächen - Nitrid ab. Formal könnte man die Zerfallsgeschwindigkeit des Ammoniaks über den gesamten Druck- und Temperaturbereich durch Gl (5 a) wiedergeben:

$$(5\,a) \quad v_{-NH3} = k_{+6} \cdot \Theta_{N\ stat} = k_{+6}' \cdot (OF - Nitrid)$$

Durch Einsetzen der in den jeweiligen Bereichen geltenden Ausdrücke für $\Theta_{N\ stat}$ erhält man daraus wieder die Gleichungen (5), (7) und (8). Der Mechanismus des Ammoniakzerfalls an Eisen bleibt also in diesem Sinne über dem gesamten Druck- und Temperaturbereich einheitlich. Den Messungen von Löffler und Schmidt läßt sich bei 850 K im Bereich 0. Ordnung v_{-NH3} zu ca 2×10^{15} Moleküle/cm^2 sec entnehmen. Dieser Wert entspricht der Geschwindigkeit der Stickstoffdesorption im Bereich $\Theta_{N\ stat} = 1$ in Atome/cm^2 sec oder dem halben Wert in Molekülen/cm^2 sec. Für die Geschwindigkeit der Ammoniakadsorption läßt sich aus den bekannten Daten ((110 , 111) Abschnitt 3.1) für p_{NH_3} = 5×10^{-6} Torr v_{+1} abschätzen:

$$v_{+1} = s \cdot pNH3 \cdot 3.52 \cdot 10^{22} \cdot (M\,T)^{-0.5} = 1 \cdot 10^{14}$$

$$= (\text{Moleküle/cm}^2\ \text{sec})$$

Mit einer Temperaturabhängigkeit von v_{+6} gemäß $k_{+6} = k_{+6}^{0} \cdot \exp(-50000/RT)$ ergibt sich für einen Ammoniakdruck von ca 5×10^{-6} Torr, daß bei einer Temperatur von ca 800 K gilt $v_{+1} = v_{+6}$. Der Umschlag der Gültigkeit von Gl (5) zur Gültigkeit von Gl (8) sollte also im Bereich zwischen 800 K und 900 K dazu führen, daß E_{-NH3}^{+} auf 0 sinkt.

3.2.3 Experimenteller Befund

Abb. 3.4 zeigt die Temperatur - Umsatzkurven an einem AES - reinen Eisendraht von ca 8 cm^2 Oberfläche bei konstantem p_{NH_3} von 5×10^{-6} Torr. Als Maß für die Zerfallsgeschwindigkeit wurde dabei der zur jeweiligen Temperatur sich einstellende p_{N_2} im Flow - System gemessen. Die Verfolgung des Umsatzes über die Messung des Wasserstoffdrucks war nicht möglich, da Massenspektrometerkopf und seine Umgebung offenbar sekundäre Reaktionen bewirkten, so daß ein mit der Zeit sich ändernder nicht reproduzierbarer Teil als Masse 1 nachgewiesen wurde. Zunächst soll nur der ansteigende Teil der Kurven 1 , 2 , und 3 in Abb. 3.4 diskutiert werden. Kurve 1 gibt den p_{N_2} nach jeweils ca 15-minütiger Zerfallszeit bei einer bestimmten Temperatur. In Kurve 2 wurden weniger Punkte bei jeweils längeren Zerfallszeiten bis zu 60 min aufgenommen. Offensichtlich ist in beiden Fällen der Umsatz noch nicht wirklich stationär. Die Volumenrandschicht ist noch nicht so weit mit Stickstoff abgesättigt, daß die Segregation (v_{+7} und v_{+9}) vernachlässigbar wäre, es resultiert ein zu niederer p_{N_2}. Die längere Zerfallszeit bei Kurve 2 bei 850 K bewirkt eine größere Sättigung des Volumens, zusätzlich zu der schon durch Durchlauf 1 bewirkten, so daß bei höheren Temperaturen ein größerer Umsatz im Vergleich zu Kurve 1 resultiert. Einige Versuche ergaben, daß nun nach ca 2.5 bis 3 h bei allen Temperaturen konstante Umsätze resultieren. Nach diesen Experimenten, die gleichzeitig eine weitere Sättigung des Volumens bewirkten, wurden die Messungen zu Kurve 3 durchgeführt. Sie besteht aus Punkten aus verschiedenen Meßreihen,da die Meßzeiten bei den einzelnen Punkten mit ca 3 h recht lang waren. Die Punkte liegen jedoch trotzdem gut auf einer Kurve, der Umsatz scheint also wirklich stationär geworden zu sein. Genaugenommen handelt es sich jedoch nur um Quasistationarität, da ja noch nicht die gesamte Probe in Fe_4N verwandelt ist. Jedoch führt die Absättigung der Randschichten mit Fe_4N und Stickstoff in alpha - Fe zu einer so starken Abbremsung der Diffussion ins Innere, daß nun die Segragation vernachlässigbar klein im Vergleich zu v_{+6} wird. Der starke Abfall auf der Hochtemperaturseite aller 3 Kurven rührt von der alpha - gamma - Umwandlung her. Durch die hohe

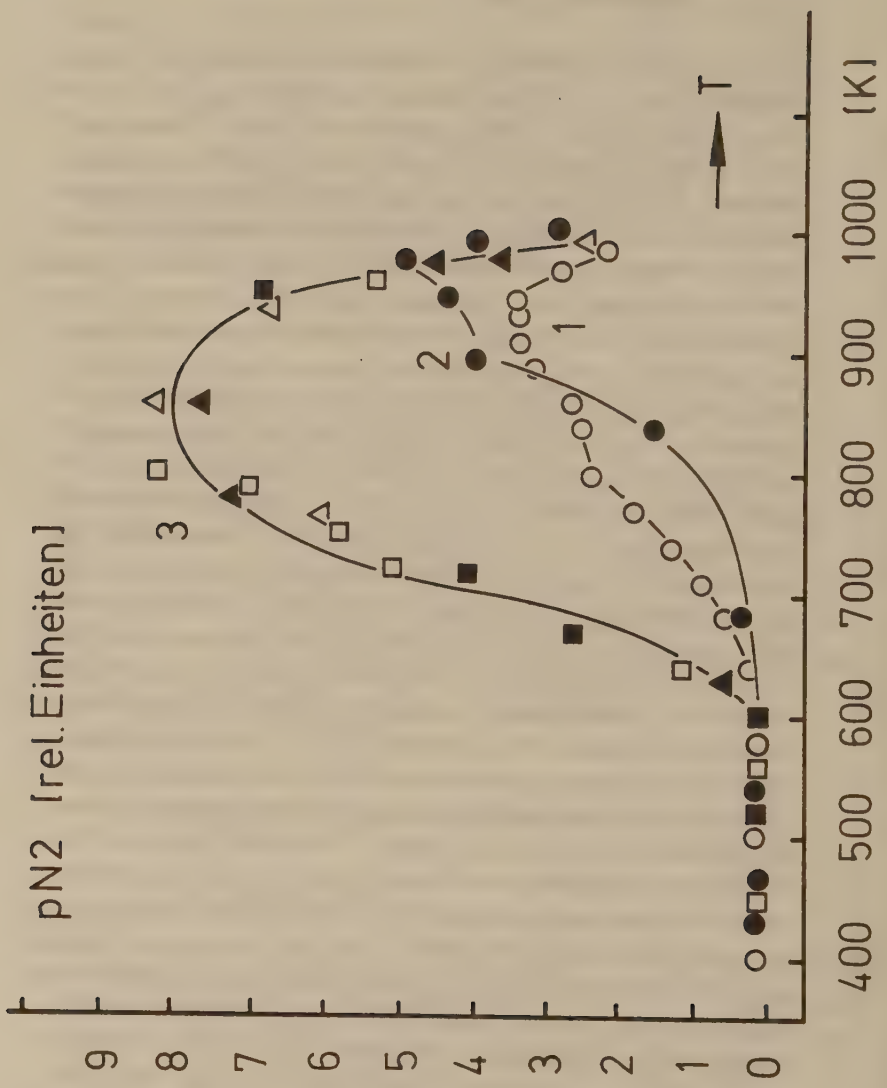


Abb. 3.4 Ammoniakzerfall am Eisendraht

Löslichkeit des N im gamma - Fe wirkt das Volumen nun als Senke, die Segregations-Geschwindigkeit ins Volumen kommt nun in die Größenordnung von v_{+1} . Daß der Abfall auf der alpha - gamma - Umwandlung beruht, zeigt auch die Lage der Umsatzmaxima. Im Fall der Kurve 3 liegt das Maximum bei ca 860 K, was genau der Umwandlungstemperatur für maximalgesättigtes alpha - Fe entspricht. Bei den noch nicht voll gesättigten Proben der Kurven 1 und 2 liegt das Maximum deshalb bei höherer Temperatur. Abb. 3.5 gibt ein Experiment wieder das diese Erklärung bestätigt. Zunächst wurde der Eisendraht dazu bis zu stationärem Umsatz bei 800 K gehalten und sodann auf 970 K, einen Punkt im abfallenden Teil der Kurve, hochgeheizt und dort wieder einige Stunden bis zu Stationarität gehalten. Dann wurde wieder auf 800 K abgekühlt. Dabei steigt der Stickstoffdruck in der Zeit, die der Draht zum Temperaturausgleich braucht, bis auf etwa das Fünffache des maximalen Zerfallswertes von Kurve 3 . Aufgrund der stattfindenden gamma - alpha - Umwandlung ist Stickstoff im Volumen "überschüssig" und desorbiert zusätzlich zum normal durch NH_3 - Zerfall gebildeten Stickstoff, wodurch eine höhere Aktivität vorgetäuscht wird. Ähnliche Volumeneffekte wurden auch bei der Thermischen - Desorption von höher nitrierten Eisenproben beobachtet (Abschnitt 5.1). Nach ca 200 min ist der p_{N_2} wieder auf den Ausgangswert bei 800 K gefallen, was für die gute Reproduzierbarkeit der Kurve 3 spricht. Zu erwähnen ist noch, daß in allen Bereichen der Kurve 3 nach Abkühlen und Abpumpen die Stickstoffkonzentration an der Oberfläche mit AES entsprechend einer voll ausgebildeten OF - Nitridschicht bestimmt werden konnte. Selbst wenn unter Reaktion $\Theta_{N\ stat}$ an der Oberfläche sehr klein ist, wie dies in dem angewandten Druckbereich bei höheren Temperaturen sicher der Fall ist (s.o.), so löst sich doch Stickstoff im Volumen. Nach Abkühlen segregiert jedoch ein Teil davon wieder an die Oberfläche und bildet dort wieder eine OF - Nitridschicht maximaler Konzentration aus.

Abb. 3.6 zeigt eine Arrhenius - Auftragung von ln p_{N_2} gegen 1/T . Im Niedertemperaturbereich waren Messungen, in denen der Umsatz vom Grundumsatz (Zerfall an den Wänden etc) unterscheidbar war , ab ca 550 K möglich. In diesem Bereich wurde daher besonderer Wert auf die Reproduzierbarkeit der Messungen gelegt. Im Bereich 1 bis

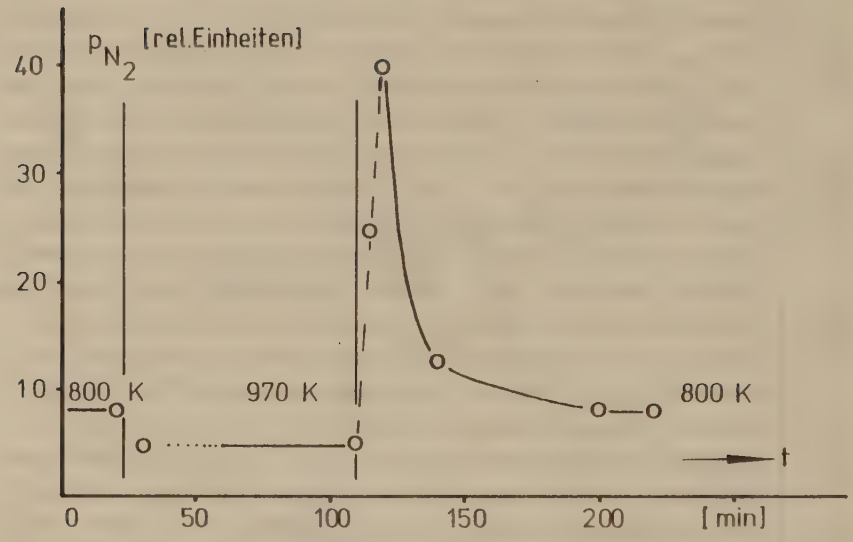


Abb. 3.5 Einfluß des alpha - gamma - Umwandlungspunktes auf den gemessenen Umsatz

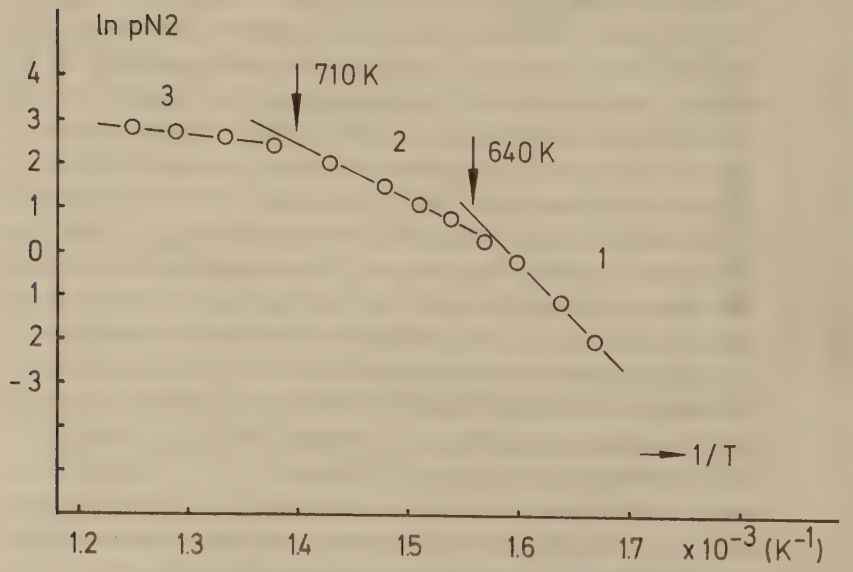


Abb. 3.6 Arrhenius - Auftragung zur Ermittlung der Aktivierungsenergie des Zerfalls

640 K ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 45 ± 5 Kcal/Mol, im Bereich 2 bis 710 K sinkt sie auf 23 ± 3 Kcal/Mol und im Bereich 3 bis ca 830 K auf 5 ± 1 Kcal/Mol. Schätzt man die Volumeneffekte ab, so können mit $v_{segr} = k' \cdot (D)^{0.5} \cdot K_B$ (da die Segregationsgeschwindigkeit der Wurzel aus der Diffusionskonstanten und der Gleichgewichtskonstanten für den Lösungsvorgang von Fe_4N in alpha - Fe proportional ist) also $v_{segr} = k'' \cdot \exp((-9000 + 6000)/RT)$ maximal um ca 3 Kcal zu niedere effektive Aktivierungsenergien resultieren. Dies gilt natürlich nicht mehr für den extrem starken Volumeneffekt durch die alpha - gamma - Umwandlung oberhalb 850 K .

Der oben aufgestellte Mechanismus wird also durch unsere Messung bestätigt. Während im Bereich tiefer Temperaturen nach Gl (5) die effektive Aktivierungsenergie recht gut der der Stickstoffdesorption entspricht, fällt sie bis 850 K auf 5 Kcal/Mol, kommt also dem Geltungsbereich von Gl (8) schon recht nahe. Der Punkt, an dem $E^{+}_{-NH3} = 0$ wird, kann aufgrund der Phasenumwandlung bei 860 K nicht realisiert werden. Eine Messung bei wesentlich tieferen Drücken, wo $E^{+}_{-NH_3} = 0$ schon bei tieferen Temperaturen erreicht würde, erscheint aufgrund des dort ungünstigeren Umsatz/Grundumsatz-Verhältnisses wenig sinnvoll. Grundsätzlich wäre dies durch eine Vergrößerung der Katalysatoroberfläche um 2 - 3 Größenordnungen zu erreichen.

3.2.4 Zusammenfassung

Für den Ammoniakzerfall in Gleichgewichtsferne, also bei kleinem p_{H_2}/p_{NH_3} - Verhältnis, ist bei relativ tiefen Temperaturen und großen Ammoniakdrücken der Zerfall des OF - Nitrids geschwindigkeitsbestimmend und der Zerfall erfolgt nach 0. Ordnung bezüglich p_{NH_3}. Bei höheren Temperaturen und niedereren Drücken wird der Zerfall von NH_3 allmählich 1. Ordnung bezüglich p_{NH_3}, die Aktivierungsenergie geht gegen 0, die Ammoniakadsorption ist nun geschwindigkeitsbestimmend. Dieser Mechanismus erklärt die meisten Literaturbefunde und wurde durch die durchgeführten Experimente bestätigt.

4. Vergiftungserscheinungen an Ammoniakkatalysatoren

Eisenkatalysatoren werden für die Ammoniaksynthese durch O, S, P, C, F, Cl, Br, J, B, Cd, Zn, Tl, Sn, Pb, As, Bi, Se, Te vergiftet (2). Der Großteil dieser Katalysatorgifte spielt jedoch in der Praxis keine Rolle. Bei den vorliegenden Untersuchungen war es möglich, speziell die Wirkung von Schwefel und Sauerstoff zu erforschen. Diese beiden Stoffe haben auch in der industriellen Ammoniaksynthese die größte Bedeutung als Inhibitoren. So müssen zB die Gesamtverunreinigungen an Sauerstoffverbindungen in den Synthesegasen kleiner als 1 ppm sein, um konstante Aktivität der Katalysatoren zu gewährleisten. Ist diese hohe Gasreinheit gegeben, so erreichen die verwendeten Katalysatoren Standzeiten von mehreren Jahren. Dagegen waren vor 10 - 20 Jahren, als die große Bedeutung dieser Kontaktgifte noch nicht so bekannt war, Standzeiten von nur mehreren Monaten durchaus normal. Zahlreiche Arbeiten über Struktur und Aktivität von Ammoniakkatalysatoren (93 - 104) stimmen darin überein, daß die Größe der Katalysatoroberfläche und ihre Stabilisierung von größter Bedeutung ist. Die Vergiftung durch Sauerstoff ist reversibel; bei einem bestimmten p_{O_2} oder auch zB p_{H_2O} stellt sich eine stationäre Sauerstoffbedeckung ein, die die Aktivität absenkt, jedoch jederzeit im reinen Synthesegas wieder reduziert wird. Bei der Reduktion verringert sich durch Diffusionsvorgänge die effektive Oberfläche, da sich größere Eisenkörner ausbilden. Kontinuierliche Oxidation und Reduktion der Oberfläche führt also zu einer zunehmenden Abnahme der Aktivität. Dagegen ist die Vergiftung durch Schwefel unter Synthesebedingungen irreversibel, jeder einmal blockierte Oberflächenplatz fällt für die NH_3 - Synthese aus. Abgesehen von dem Effekt der Verringerung der Oberflächengröße ist der eigentliche Mechanismus der Passivatorwirkung von Schwefel und Sauerstoff bis heute jedoch nicht genau erforscht.
Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit, die unter diesem Aspekt durchgeführt wurden, gingen alle von AES - reinen Eisendraht- oder Blechoberflächen aus.

4.1 Passivierung durch Schwefel

Bei Temperaturen größer 970 K segregiert an Eisen der im Volumen gelöste Schwefel sehr schnell an die Oberfläche und reichert sich dort an. Zur Überprüfung solcher inhibierender Effekte wurde bei Temperaturen, bei denen der Schwefel sehr schnell segregiert, die Probe einem konstanten Ammoniakdruck ausgesetzt und der NH_3 - Zerfall mit dem Massenspektrometer verfolgt. Anschließend wurde die Oberflächenzusammensetzung im UHV mit AES analysiert. Aus den LEED - Untersuchungen von K. O. Legg (171) an Fe (100) kann geschlossen werden, daß ein AES - Peakhöhenverhältnis (S 150 eV / Fe 655 eV) von $y_S = 9$ einer absoluten Bedeckung von $\Theta_S = 0.5$ entspricht. Für polykristalline Oberflächen läßt sich mit einer durchschnittlichen Atomdichte von ca 1.3×10^{15} Fe - Atome/cm^2 $y_S = 9$ einem $\Theta_S = 0.46$ zuordnen.
Es zeigten sich bei Θ_S = 0.03, 0.05 , 0.08 , 0.12 keine mit unserer Meßgenauigkeit erfaßbaren Auswirkungen auf den NH_3 - Zerfall. Gleichzeitig konnten diese Proben noch mit NH_3 bis zu Stickstoffkonzentrationen entsprechend ca Θ_N = 0.5 nitriert werden, was dem Sättigungswert für OF - Nitrid entspricht. Dies widerspricht jedoch nicht der Belegung von Oberflächenplätzen durch den Schwefel, da der Stickstoff im OF - Nitrid auch noch in der 2. Schicht vorliegen kann (s. Abschn. 5) .
Bei Θ_S = 0.23 ist die durch NH_3 als OF - Nitrid auf die Oberfläche adsorbierbare maximale Stickstoffmenge bereits um ca 30 % gesunken. Leider lagen für diesen Fall keine vergleichbaren Messungen zur Zerfallsrate vor. Bei $\Theta_S > 0.77$ war dann überhaupt kein Stickstoff mehr durch Zerfall auf die Oberfläche zu bringen und die Aktivität für den NH_3 - Zerfall sank auf 0.
Leider konnte der Bereich zwischen Θ_S = 0.23 und 0.77, wegen der dort schwer einstellbaren Schwefelbedeckungen , nicht untersucht werden. Trotzdem kann man abschätzen, daß die für totale Vergiftung der Oberfläche ausreichende Schwefelbedeckung bei etwa Θ_S = 0.5 liegen sollte. Dieses Ergebnis für den NH_3 - Zerfall kann nicht ohne weiteres auf die Synthese übertragen werden. Denn dabei ist die dissoziative Adsorption des Stickstoffs geschwindigkeitsbestimmend, wozu zwei benachbarte Oberflächenplätze benötigt werden. Die maximale Bedeckung ist erreicht, wenn jeder zweite Oberflächenplatz mit Stickstoff bedeckt

ist, unabhängig ob der Stickstoff mit N_2 oder NH_3 auf die Oberfläche gebracht wird. Der hiervon abweichende Θ_N -Wert von nahezu 1 an Fe (111) widerspricht dem nicht, da an dieser sehr offenen Fläche offensichtlich von Anfang an die zweite Fe - Atomlage beteiligt ist. Es scheint so, als ob Stickstoff nur dann chemisorbieren oder als OF - Nitrid an Eisen vorliegen kann, wenn mindestens jeder 2. Platz der ersten Atomlage unbelegt ist. Brill et al (153 , 154) fanden an promotierten und unpromotierten Eisenkatalysatoren ,daß ein $\Theta_{S\ abs}$ von 0.25 bis 0.5 ausreicht, um totale Vergiftung für die NH_3 - Synthese zu erzielen. Grabke et al (156) schließen aufgrund ihrer Nitrogenierungsmessungen im $N_2/H_2/H_2S$ - Gemisch, daß der Schwefel auf denselben Oberflächenplätzen adsorbiert wie der Stickstoff, und die Belegung der Hälfte aller Oberflächenplätze mit Schwefel zur totalen Vergiftung ausreicht. Diese Literaturbefunde stehen also in gutem Einklang mit den vorliegenden Ergebnissen.

4.2 Passivierung durch Sauerstoff

Aus thermodynamischen Gründen kann sich nie FeO neben Fe_2O_3 bilden, beide sind nur koexistent mit Fe_3O_4. Untersuchungen zur beginnenden Oxidation von Eisenoberflächen (159 - 170) zeigen, daß je nach Druckbereich, Temperatur und Zeitdauer FeO oder Fe_3O_4 vorliegt. Schätzt man nach Literaturdaten (134) die Bildungsdrücke für Fe_3O_4 ab, so ergibt sich für 298 K $p_{O_2} = 10^{-89}$ atm und für 820 K $p_{O_2} = 10^{-27}$ atm . FeO bildet sich bei ca 10^3 mal tieferen p_{O_2} Drücken. Daß wir unter UHV - Bedingungen in der Lage sind sauerstofffreie Oberflächen zu produzieren, liegt nur an der in diesem Druckbereich extrem langsamen Oxidation. Bei einem p_{O_2} von zB 10^{-12} Torr,wie er in einem guten UHV - System in jedem Fall zu erreichen ist, und einem Haftkoeffizienten von 1, würde es immerhin schon 277 h zur Ausbildung einer Monoschicht Sauerstoff dauern. In Wirklichkeit dauert es wegen des kleineren Haftkoeffizienten noch wesentlich länger. Aber nicht nur von Sauerstoff selbst, sondern auch von sauerstoffhaltigen Verbindungen kann Eisen oxidiert werden. In Frage kommen hier vor allem Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasser. Die Oxida-

tion mit Wasser ist abhängig vom Verhältnis p_{H_2O} / p_{H_2} . Aus Literaturdaten (134) ergibt sich p_{H_2O} / p_{H_2} bei 370 K bzw 1200 K zu 4 x 10^{-4} bzw 2.5, Almquist (200) bestimmte zB experimentell bei 720 K den Wert 0.2 . Allerdings gelten diese Werte für die Oxidation zu Fe_3O_4, für die Ausbildung einer 1. Sauerstoffchemisorptionsschicht sind die thermodynamischen Daten bislang nicht bekannt. Ein interessantes Nebenergebnis der vorliegenden Arbeit war es, daß es unmöglich war, bis zum Auftreten blauschwarzer Oxide oxidiertes Eisen mit Wasserstoff wieder vollständig zu reduzieren. Es blieb stets ein Θ_O von mindestens 0.33 zurück, der nur mit NH_3 reduziert werden konnte. Der chemisorbierte Sauerstoff an der Oberfläche scheint also besonders stark gebunden zu sein, und ist deshalb nur bei extrem kleinem p_{H_2O} / p_{H_2} reduzierbar. Dies illustriert, welch hohe Anforderungen an die Gasreinheit bei der Ammoniaksynthese zu stellen sind. Deshalb wurde auch bei späteren Syntheseversuchen der Wasserstoff, obwohl nominell 99.9995 % - ig, noch durch Ausfrieren in flüssiger Luft nachgereinigt. Für die passivierende Wirkung des Sauerstoffs auf die NH_3 - Synthese ist es letzlich gleichgültig, über welchen Prozeß der Sauerstoff auf die Oberfläche gekommen ist: CO, CO_2, H_2O und O_2 haben im Prinzip dieselbe Wirkung. Eine möglichst quantitative Oberflächenuntersuchung der Wirkung von Sauerstoff, sollte deshalb Auskunft über die Vergiftung mit Sauerstoffverbindungen allgemein geben.

Die Sauerstoff - Oberflächenkonzentration, wie sie zunächst mit AES als y_O - Wert (AES - Peakhöhenverhältnis O 515 eV /Fe 655 eV) bestimmt wird, wurde mithilfe von Literaturangaben (159 - 170) abgeschätzt. Nach den schon oben für Schwefel angestellten Überlegungen entsprechen 6 x 10^{14} O - Atome / cm^2 einem $\Theta_{O\ abs}$ von ca 0.46 . Diese Sauerstoff - konzentration wurde von Leygraf und Eklund (161) an polykristallinem Eisen nach einer Dosis von 10 L O_2 bei Raumtemperatur bestimmt. Wandelt (168) fand bei Oxidationsuntersuchungen an polykristallinem Eisen für eine Dosis von 9.3 L eine absolute Bedeckung von ca 0.6 . Diese beiden Daten stehen mit den verschiedenen Angaben der anderen Untersuchungen (159 - 170) im Einklang, weshalb zur AES - Normierung im vorliegenden Fall der Mittelwert verwendet wurde. Im 10^{-9} Torr -

Bereich wurde bei Raumtemperatur eine Dosis von 10 L O_2 auf ein Eisenblech einwirken lassen. Der gefundene y_O - Wert von 0.9 wurde mit Θ_O = 0.5 gleichgesetzt. Der Θ_N - Wert wurde über den y_N - Wert bestimmt. Da für alle Eisenflächen derselbe $n_{N\ max}$ - Wert von ca 6 x 10^{14} Atome/cm^2 bestimmt wurde (105 - 107) entsprechend einem y_N von 0.85 $\pm$ 0.05 (113) , wurde dieser Wert in guter Näherung einem Wert von Θ_N = 0.46 gleichgesetzt.

Bei dem durchgeführten Experiment wurde eine bestimmte Sauerstoffbedeckung vorgegeben und bei 670 K im 10^{-4} Torr - Bereich die maximale Stickstoffmenge koadsorbiert. Abb. 4.1 zeigt die maximal erreichbare Stickstoffbedeckung als Funktion des vorgegebenen Sauerstoffbedeckungsgrades. Es ist auffallend, daß die Summe beider Bedeckungen immer ca Θ_{abs} = 0.5 beträgt. Dies bedeutet auch, wenn Sauerstoff bei einem vorgegebenen Θ_{abs} von ca 0.5 adsorbiert, dann zunächst nur durch die Verdrängugng des Stickstoffs ins Volumen, ein Effekt, der noch in Abschnitt 5.8 näher diskutiert wird. Ein Θ_O - Wert über 0.5 geht schon über die normale chemisorbierte Monoschicht hinaus, und zeigt beginnende Oxidation unter Einbeziehung tieferer Schichten an. Dagegen kann bei einem bestimmten vorgegebenen Θ_O kleiner 0.5 nur die Differenz zu 0.5 an Stickstoff adsorbiert werden. Im gleichen Maße wie die vorgegebene Sauerstoffbedeckung zunimmt, nimmt die Stickstoffbedeckung ab. Das läßt sich zwanglos damit erklären, daß der Sauerstoff die gleichen Oberflächenplätze einnimmt wie der Stickstoff und auch die Adsorption über dieselben Plätze stattfindet. Die Adsorption des molekularen Stickstoffs läuft über einen Physisorptionszustand des Stickstoffmoleküls als Precurser ab (105 - 107 , 115 , 126) . Aus Modellrechnungen und UPS - Messungen (39 , 116) erscheint es wahrscheinlich, daß das N_2 - Molekül senkrecht in Richtung der N - N -Achse auf einem Eisenatom steht. Die Dissoziation liefe dann als Umklappvorgang des Moleküls und Bindungsbildung mit einem Nachbaratom ab. Hat die dazu nötige Kippschwingung eine kleine Anregungswahrscheinlichkeit im Verhältnis zur Desorptionswahrscheinlichkeit, dann wäre dies eine recht plausible Erklärung des außergewöhnlich kleinen Haftkoeffizienten des Stickstoffs an Eisen. Wenn jedes zweite Fe - Atom an der Oberfläche mit einem Sauerstoffatom

belegt ist (Θ_O = 0.5), dann kann offensichtlich keine weitere dissoziative Stickstoffadsorption erfolgen. Damit würde die Inhibitorwirkung von Sauerstoff in erster Linie in einer Verhinderung der N_2 - Dissoziation bestehen. Eine Argumentation, die lediglich auf einer eventuellen Verringerung der Adsorptionsenergie von Stickstoff beruht, erscheint zu simpel. Denn erstens kann zB bei epsilon - Nitrid an der Oberfläche durchaus Stickstoff über $\Theta_{N\ abs}$ = 0.5 hinaus vorliegen (s. Abschnitt 5.7.1), wenn auch, wie der Zerfall beweist, energetisch ungünstiger. Und zweitens adsorbiert auch der Sauerstoff ebenfalls dissoziativ an mit Stickstoff gesättigten Flächen (Θ_{abs} = 0.5) unter Verdrängung des Stickstoffs ins Volumen, bis zu einem $\Theta_{O\ abs}$ von 0.5 und $\Theta_{N\ abs}$ von 0.00 . Dies zeigt, daß für Sauerstoff der Zustand mit Θ_{tot} = 0.5 auch der energetisch günstigste ist, was ihn aber an weiterer Adsorption nicht hindert.

Qualitativ stehen diese Ergebnisse in Einklang mit den Untersuchungen von Emmett und Brunauer (151) , wonach die NH_3 - Zerfallsgeschwindigkeit umgekehrt proportional zu p_{H_2O} (und damit Θ_O^x) ist. Wird der Zerfall wasserfrei durchgeführt, erreicht der Katalysator wieder die ursprüngliche Aktivität. Eine Bestimmung von Θ_O war jedoch bei diesen Untersuchungen nicht möglich. Ebenso fanden Almquist und Black (150) , daß die Aktivität für die Synthese mit p_{O_2} sinkt, ohne dies voll quantitativ zu erfassen. Zum gleichen Ergebnis kamen auch Schulz und Schäfer (157) und Smirnov et al (158) . Abgesehen von der Arbeit Grabkes (152) , der die Nitrogenierung im N_2 / H_2 / O_2 - Gemisch untersuchte, gibt es anscheinend noch keine voll quantitative Untersuchung zur Passivatorwirkung des Sauerstoffs. Grabke kommt zum Schluß, daß die Bedeckung von 1/3 der Oberflächen - Eisenatome zur totalen Desaktivierung ausreicht. Da er jedoch im Gegensatz zu der vorliegenden Untersuchung $\Theta_{O\ abs}$ nicht direkt bestimmen konnte, erscheint der hier gefundene Wert von 0.5 doch besser fundiert.

4.3 Zusammenfassung

Sowohl mit Schwefel wie mit Sauerstoff reicht eine absolute Bedeckung von 0.5 aus, um die Eisenoberfläche für den Ammoniakzerfall bzw die

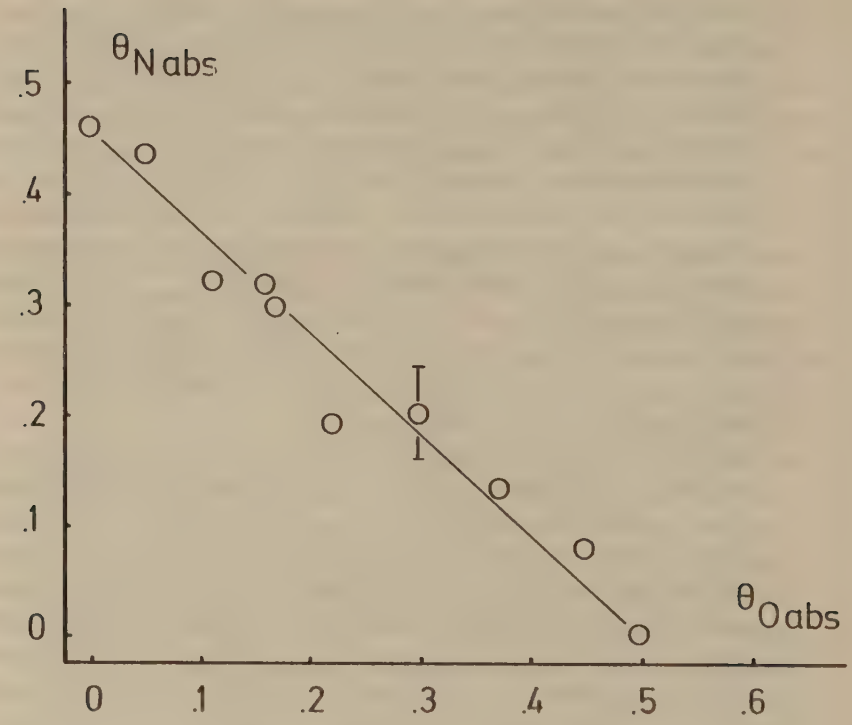


Abb. 4.1 Maximal erreichbare Stickstoffbedeckung bei vorgegebener Sauerstoffbedeckung

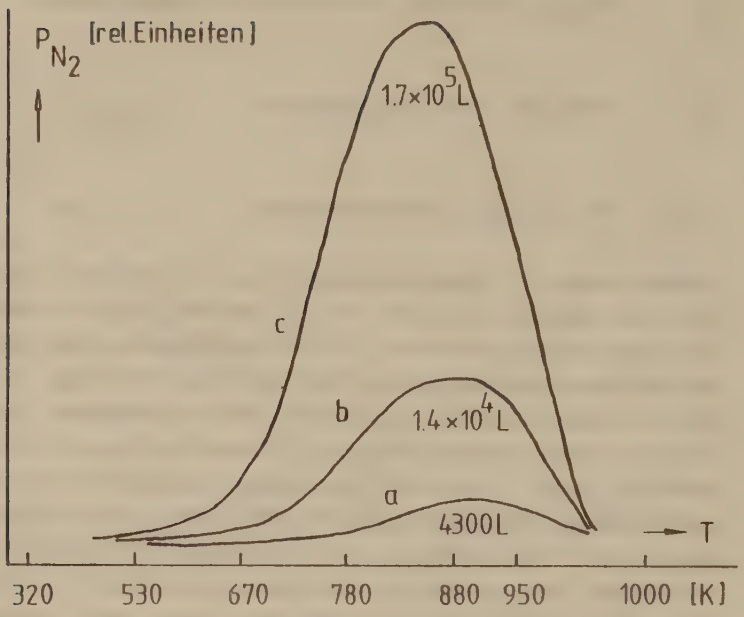
Synthese vollständig zu desaktivieren. In beiden Fällen beruht die Wirkung offensichtlich darauf, daß Schwefel und Sauerstoff auf denselben Oberflächenplätzen adsorbieren wie der Stickstoff. Der Passivatoreffekt ist in beiden Fällen im wesentlichen ein geometrischer worauf dieselbe Grenzkonzentration beider Elemente für die totale Vergiftung hinweist. Brill (154) fand an promotierten und unpromotierten Eisenkatalysatoren keine Änderung der Aktivierungsenergie für die Synthesereaktion, was in dieselbe Richtung weist und einen elektronischen Effekt eigentlich ausschließt. Für Sauerstoff kann aufgrund der obigen Überlegungen gesagt werden, daß der besondere Mechanismus der Passivierung in der Behinderung bzw Verhinderung der dissoziativen Adsorption des Stickstoffs beruht.

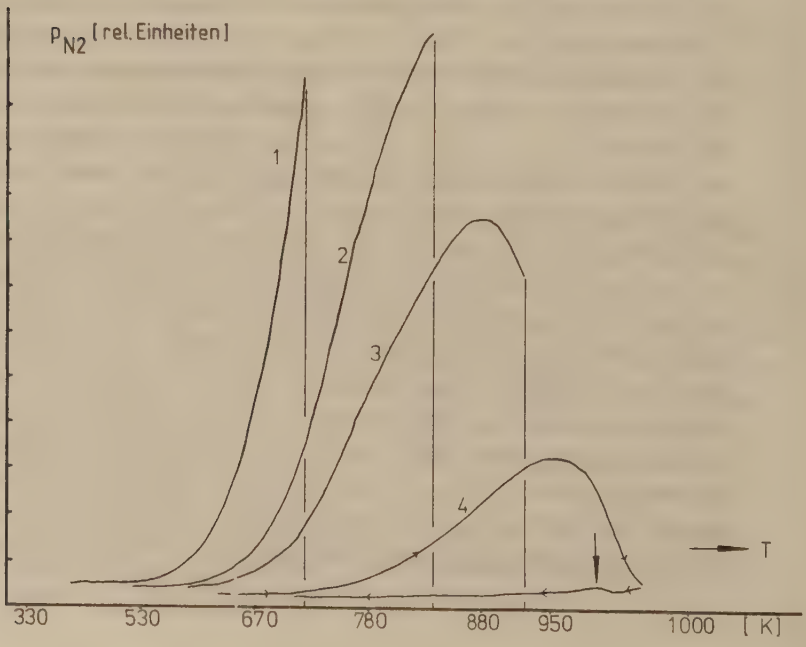
5. Bildung und Zerfall von Nitriden an Eisenoberflächen

5.1 Thermische - Desorptionsspektren

5.1.1 TDS von nieder nitrierten Proben

Zunächst wurden N_2 - Desorptionsexperimente mit einem Draht durchgeführt, der nach Reinigung bei 1×10^{-5} Torr NH_3 und 670 K unterschiedlich lang behandelt worden war. AES - Untersuchungen wurden aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit am Draht nicht einbezogen.
Abb. 5.1 zeigt eine Serie von typischen Desorptionsspektren, wie sie sich nach unterschiedlich langer NH_3 - Behandlung ergeben. Höhere Dosen als 170000 L erbrachten keine weitere Zunahme der Intensität oder Formänderung des Spektrums. Offenbar erreicht die Nitrierung bei 1×10^{-5} Torr und 670 K mit dieser Dosis einen quasistationären Zustand. Bemerkenswert ist die relativ große Peakbreite von ca 200 K. Dies läßt sich damit erklären, daß an einer reinen, getemperten Fe-Oberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht mit abnehmender Häufigkeit die (110), (100), (210) und (111) - Flächen nebeneinander vorliegen sollten (195) . Diese Flächen verhalten sich beim NH_3 - Zerfall in Bezug auf Aktivierungsenergie und Haftkoeffizient sehr ähnlich (110 , 111) . Sie sollten deshalb bei unserem Experiment gleichzeitig mit Stickstoff aus dem Zerfall bedeckt werden. Das Vorliegen verschiedener Zustände (= Flächen) erklärt die relativ große Peakbreite. Es läßt sich aus den Peakmaximums- Temperaturen nach der Methode von Redhead unter Annahme eines Frequenzfaktors von 10^{13} sec^{-1} eine Aktivierungsenergie der Desorption E_d^+ von ca 54 Kcal/Mol für die 4300 L Dosis (a) und ein Wert von ca 51 Kcal/Mol für die 170000 L Dosis abschätzen. Es sieht so aus, als ob die Flächen mit hohem E_d^+ - Wert zuerst nitriert würden. Bei genauerer Untersuchung und Vergleich mit den an den Einkristallflächen gefundenen Werten (105 - 107) ,(111) 51 Kcal/Mol, (110) 56 (100) 58,((210) wurde nicht untersucht, liegt aber offenbar in diesem Bereich) ergibt sich das folgende Bild: Zunächst ist die (111) - Fläche die seltenste,


P N2 [rel.Einheiten]
1.7×10^5 L
c
b
1.4×10^4 L
a
4300 L
T
320
530
670
780
880
950
1000 [K]


P N2 [rel. Einheiten]
1
2
3
4
T
330
530
670
780
880
950
1000 [K]

folglich wird das Desorptionsmaximum vor allem durch die (110) - und (100) - Fläche bestimmt sein. Bei niederen Dosen, entsprechend kurzer Zeitdauer der Nitrierung, ist dies sicher der Fall. Mit zunehmender Nitrierdauer wandert das Desorptionsmaximum zu einem Wert, der der (111) - Fläche entspricht. Diese Rekonstruktion in Richtung (111) ist aktiviert und hängt bei konstanter Temperatur von der Zeitdauer ab. Ein entsprechender Rekonstruktionseffekt konnte auch bei höherer Nitrierung festgestellt werden (s. Abschnitt 5.1.2). Um den Zustand mit der höchsten Aktivierungsenergie, entsprechend der (100) - Fläche, zu isolieren, wurde das Experiment in Abb. 5.2 durchgeführt. Nach Nitrierung mit 170000 L wurde dreimal verschieden weit hochgeheizt und erst beim 4. Mal voll bis ca 1100 K . Tatsächlich zeigt sich ein deutlich nach rechts zu höherer Temperatur verschobenes Peakmaximum entsprechend 57 Kcal/Mol und damit fast dem reinen (100) - Wert. Die tieferliegenden Zustände wurden teils durch Desorption und teils durch Umfüllung in höhergelegene Zustände entleert. Verglichen mit dem 1. Experiment (Abb. 5.1) würde die desorbierende Menge $\int pdt$ einer Dosis von 8000 L entsprechen, wofür ursprünglich eine Aktivierungsenergie von 53 Kcal/Mol resultierte. Sicherlich spielen bei diesen Esperimenten auch Volumeneffekte eine gewisse Rolle, wie sie unter 5.1.2 noch ausführlich behandelt werden, und wie sie auch an Fe - (111), (110) und (100) gefunden wurden (105 - 107) . Unter dem Desorptionspeak steckt also eine gewisser Anteil Stickstoff, der nicht von der Oberfläche oder der Oberflächenrandschicht stammt, sondern diffusionskontrolliert aus dem Volumen kommt. Dieser Volumenbeitrag zum Gesamtspektrum scheint jedoch hier relativ klein zu sein, denn Abb. 5.1 und 5.2 zeigen weder eine Hochtemperaturschulter noch einen Abkühlpeak. Der Abkühlpeak (in Abb. 5.2 mit ↓ gekennzeichnet) ist nämlich ein sicheres Anzeichen für Volumeneffekte (s. Abschnitt 5.1.2). Bei den Untersuchungen an den einzelnen Einkristallflächen (105 - 107) waren die Volumeneffekte z.T. so stark, daß nur mit speziellen Isotopenexperimenten eine Separierung erfolgen konnte. Da bei der Nitrierung mit NH_3 die Stickstoffkonzentration in der Randschicht, die zur Oberflä-

---

Abb. 5.1 Desorptionsspektrum von bei 1×10^{-5} Torr NH_3 und 670 K nitriertem Draht

Abb. 5.2 Desorptionsexperiment zur Isolierung des (100) - Zustandes

chendesorption beiträgt, viel größer ist als bei der Nitrierung mit N_2, ist natürlich das $\int pdt$ - Verhältnis Oberfläche zu Volumen im vorliegenden Fall wesentlich günstiger.

5.1.2 TDS von höher nitrierten Proben

Gereinigtes Fe - Blech wurde bei 1×10^{-4} Torr NH_3 und 570 K verschieden lang behandelt, entsprechend ca der 10 - fachen Dosen im Vergleich zu 5.1.1 . Nach dieser Behandlung und Abpumpen wurde entweder bei 570 K oder bei 420 K 12 h lang getempert. Wegen der hier sehr starken Volumeneffekte zeigte sich das folgende Verfahren für das Durchführen von TDS am geeignetsten: Vor dem 1. Hochheizen wurde mittels AES der y_N - Wert (Augerpeakverhältnis N 380 /Fe 655) als Maß für die N - Konzentration an der Oberfläche ermittelt. Sodann wurde bis zu 1270 K (also deutlich über den alpha - gamma - Umwandlungspunkt, der bei reinem Fe bei 1179 K liegt, bei gesättigtem bei 863 K) hochgeheizt und mit dem Massenspektrometer die TD - Kurve aufgenommen. Nach dem Abkühlen wurde erneut mit AES der y_N - Wert bestimmt. Es zeigt sich, daß während des Abkühlens sich eine neue, wenn auch geringere Stickstoffkonzentration durch Segregation an die Oberfläche eingestellt hat. Nun wurde solange hochgeheizt und wieder abgekühlt, bis der y_N - Wert, der sich nach dem Abkühlen ergab, praktisch konstant blieb.
Die Desorptionsspektren waren unterschiedlich, je nachdem, ob die Probe bei 420 K (Abb. 5.3 a) oder bei 570 K (Abb. 5.4 a) in Anschluß an die NH_3 - Behandlung getempert worden war. Die beiden Abbildungen zeigen jeweils 3 aus einer Serie von 10 Spektren. Das auffallendste Merkmal beider Serien ist das Auftreten eines Abkühlpeaks, ein Effekt, wie er gewöhnlich bei TDS nicht gefunden wird, da sonst nach einmaligem Hochheizen die Desorption vollständig erfolgt ist. Bereits vom Reinigungsprozess her befindet sich, da mit NH_3 reduziert wurde, eine gewisse Menge Stickstoff im Volumen, die bis etwa die Hälfte des alpha - Sättigungswerts (s. Abschnitt 5.4) betragen kann. Durch das Nitrieren erhöht sich natürlich die N - Volumenkonzentration noch weiter. Dieser Stickstoff wird,aufgrund der verminderten Löslichkeit bei Raumtemperatur im Vergleich zur Nitriertemperatur, bevorzugt im Oberflächenbereich und an den Korngrenzen ausgeschieden. Aufgrund des Konzentrationsgra-

dienten und der während des Hochheizens zunächst steigenden Löslichkeit (s. zu diesen Problemen unter 5.2 das N / Fe - Phasendiagramm) von N in alpha - Fe, wird ein Teil des Randstickstoffs wieder zurück ins Volumen diffundieren. Mit zunehmend durch Desorption entleerter Oberfläche, sowie steigender Diffusionsgeschwindigkeit und wieder abnehmender Löslichkeit kehrt sich der Konzentrationsgradient um: es "desorbiert" bzw entgast zusätzlich Stickstoff diffusionskontrolliert aus dem Volumen. Der Konzentrationsgradient flacht ab, die Entgasungsrate sinkt und mit zunehmender alpha - gamma -Umwandlung (die einzelnen Körner haben verschiedene N - Konzentrationen und damit verschieden stark erniedrigte Umwandlungstemperaturen) spätestens jedoch bei 1179 K wandelt sich das gesamte Blech um, und der Stickstoff diffundiert aufgrund der erhöhten Löslichkeit (ca 20 x) in gamma - Fe ins Volumen, die Desorptionskurve mündet in die 0 - Linie. Dies bedeutet jedoch nicht, daß die Probe keinen Stickstoff mehr enthalten würde ! Beim Abkühlen kehrt sich nun der ganze Prozeß um, der Stickstoff strömt zur Oberfläche zurück und entgast dort als reiner Volumeneffekt im Abkühlpeak. Bei tieferer Temperatur bildet er eine neue, kleinere Stickstoffoberflächenkonzentration aus. Da beim Aufheizen und Abkühlen die gleichen Zustände durchlaufen werden, sollte der Aufheizvolumenpeak dem Abkühlpeak ähnlich sein, sich also nur in Intensität und Lage, aber nicht in der Form unterscheiden. Der Unterschied zwischen der Aufheiz- und der Abkühlgeschwindigkeit, der hier ungefähr den Faktor 10 ausmacht, führt zu einer verschiedenen Lage der beiden Peaks auf der Temperaturskala.

Durch verschiedene Experimente, bei denen aufgrund einer vor dem Aufheizen praktisch leeren Oberfläche, beim Aufheizen wie beim Abkühlen nur noch der Volumenanteil zu sehen war, konnte bei gleicher Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit die Identität der beiden Peaks experimentell bewiesen werden. Darum war angenommen worden, daß aufgrund der unterschiedlichen Geschwindigkeiten des Aufheizens bzw des Abkühlens das Maximum des Abkühlvolumenpeaks zu tieferer Temperatur verschoben ist. Wenn diese Geschwindigkeitsdifferenz also kleiner wäre, sollten die Maxima näher zusammenrücken. Abb. 5.5 und 5.6 zeigen, daß beim Draht die Abkühlgeschwindigkeit nur noch ca 2 mal größer ist als die Aufheizgeschwindigkeit im interessierenden Temperaturbereich (beim Blech war der Faktor 10) Abb. 5.7 zeigt Aufheiz- und Abkühlpeak, nachdem bereits mehrere Zyklen durchlaufen worden waren. Das Maximum des Aufheizpeaks sollte also wesentlich durch den Volumenanteil bestimmt sein. Die beiden Peaks sind nur um ca 7 K verschoben (beim

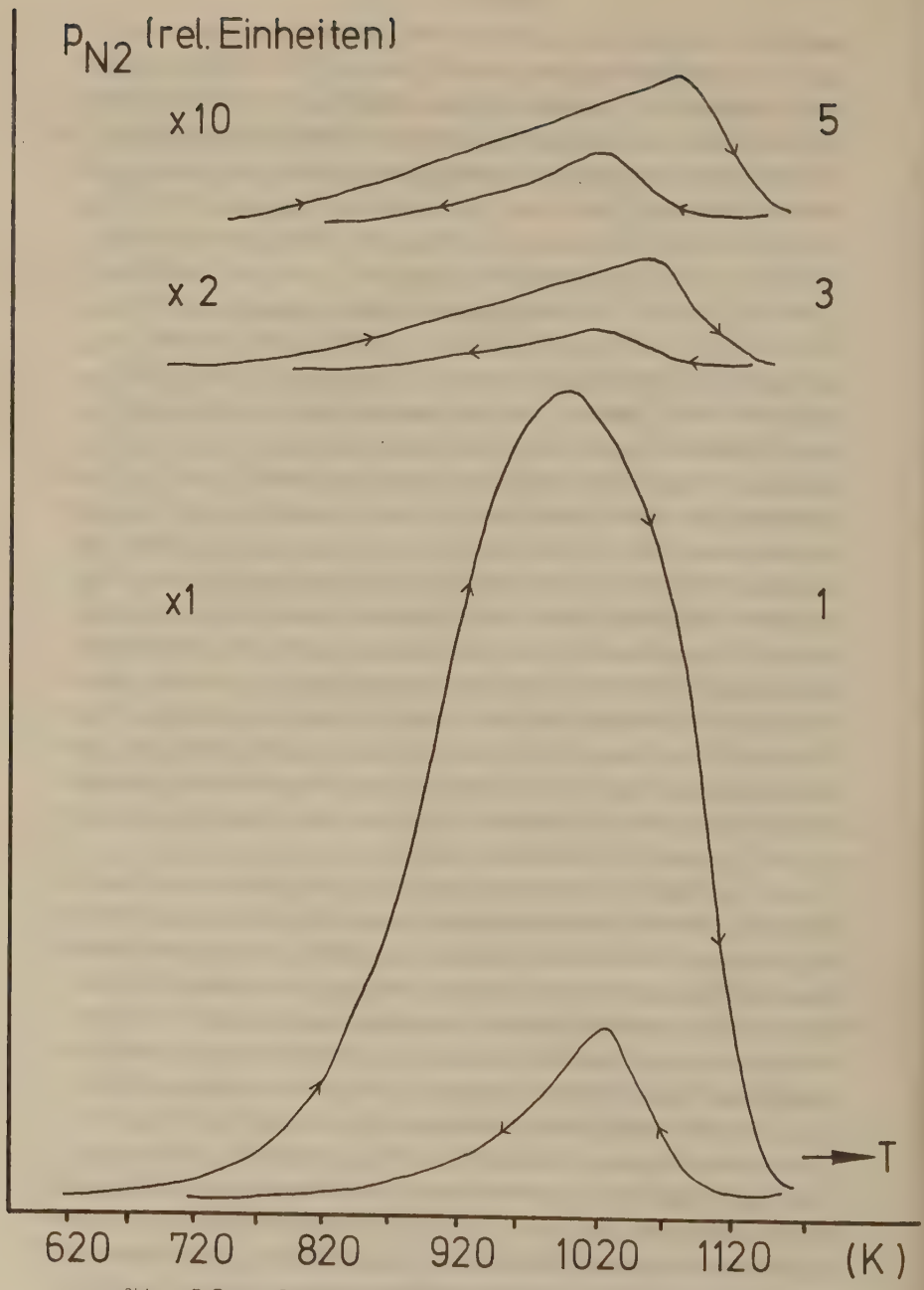


Abb. 5.3 a Desorptionsspektren einer bei 420 K getemperten Probe

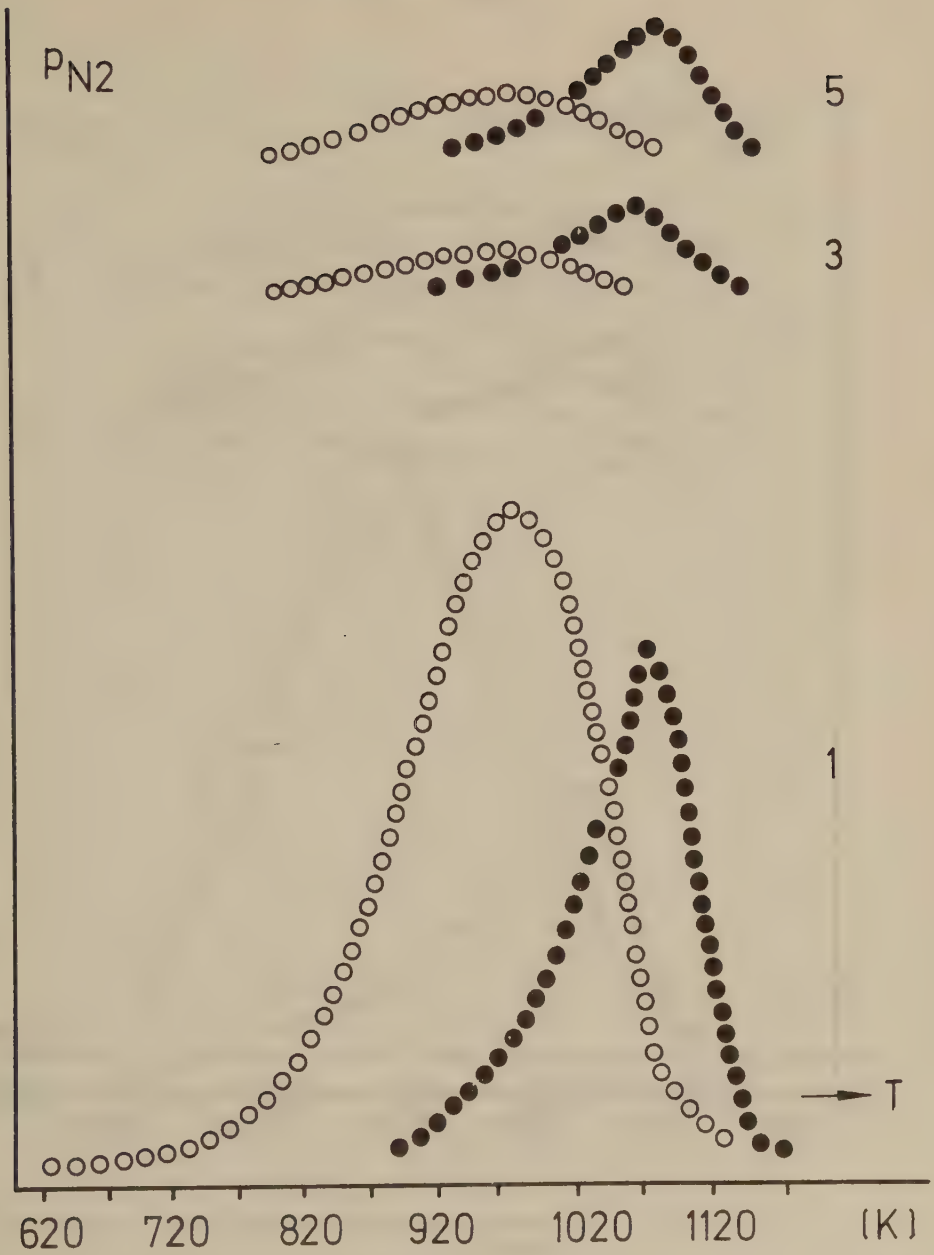


Abb. 5.3 b Die separierten Spektren

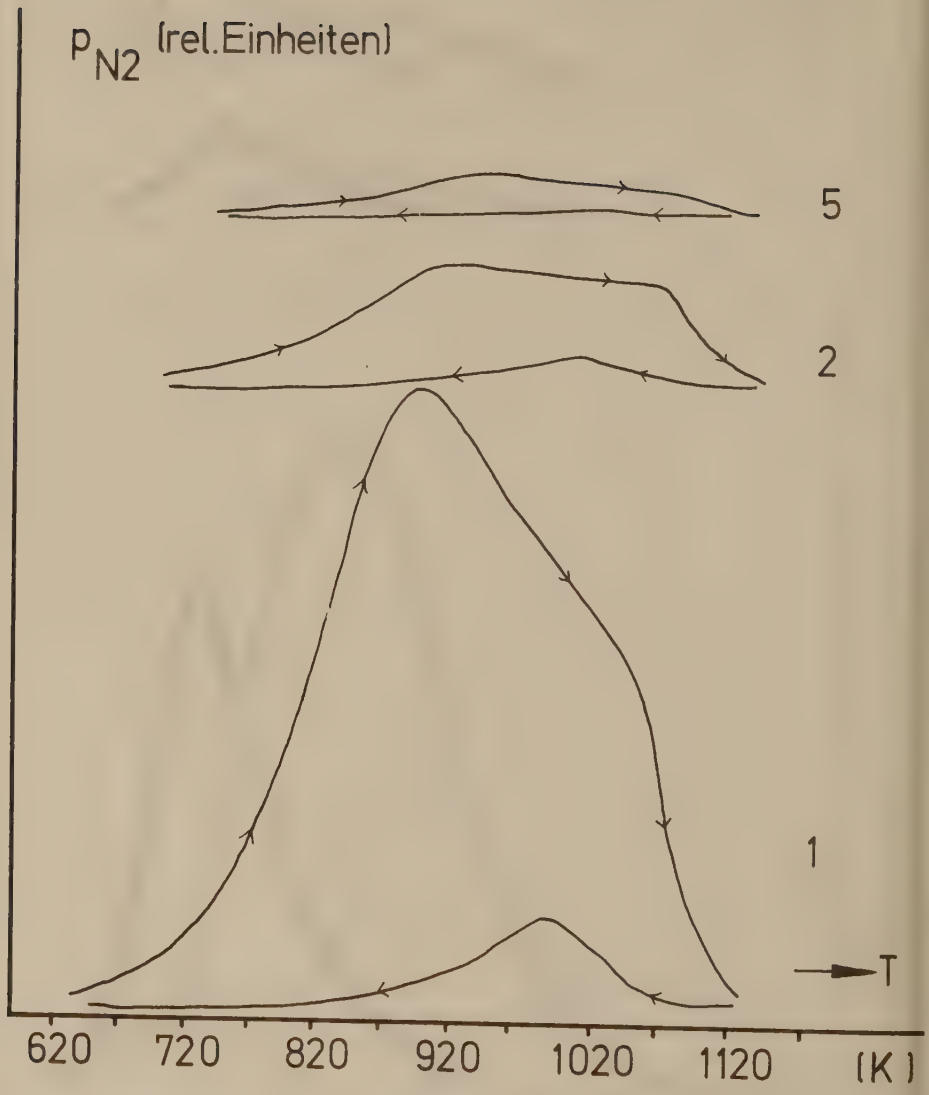


Abb. 5.4 a Desorptionsspektren einer bei 570 K getemperten Probe

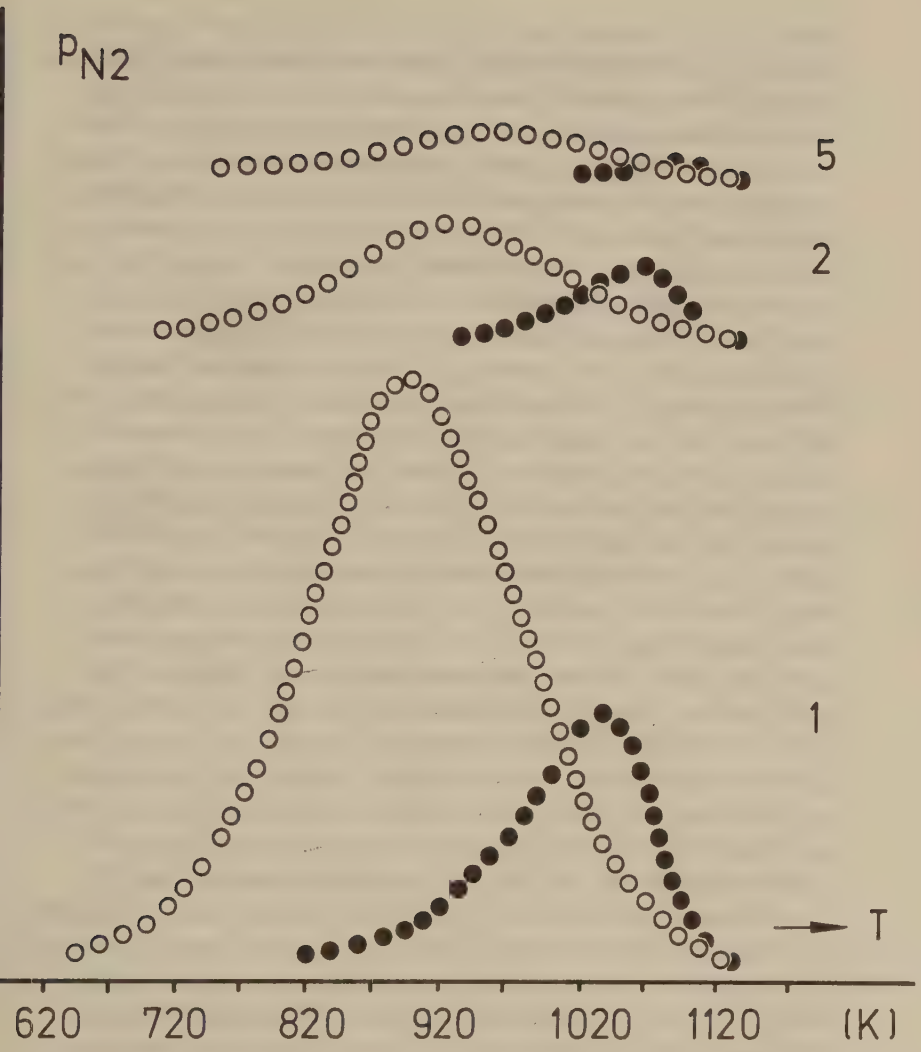


Abb. 5.4 b Die separierten Spektren

Blech ca 50 K). Lage und Form der beiden Peaks ist jedoch beim Aufheizen durch den Oberflächenanteil sowie durch verschiedene Untergrundbeiträge etwas verfälscht. Daher kommt auch, daß das Abkühlspektrum in einem Temperaturbereich über das Aufheizspektrum steigt. Es sollte deshalb ein Experiment gemacht werden, das diese störenden Effekte eliminiert und die Unterschiede zwischen Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit verschwinden läßt. Ein derartiges Experiment der quasistationären Desorption wurde folgendermaßen durchgeführt (s. dazu Abb. 5.8): Ein bereits mehrmals aufgeheizter Draht (also nur mehr sehr wenig N an der Oberfläche) wurde schrittweise hochgeheizt. Auf jeder Temperaturstufe wurde solange verharrt, bis sich die Menge des desorbierenden Stickstoffs nicht mehr wesentlich änderte. Genaugenommen nimmt die Desorption über langen Zeitraum natürlich bei jeder Temperaturstufe ab, weil das Volumen an N verarmt. Der desorbierende Stickstoff stammt, wenn der ursprünglich vorhandene Oberflächenstickstoff verbraucht ist, nur noch aus dem Volumen. Für Aufheizen und Abkühlen ergeben sich im Rahmen der Meßgenauigkeit identische Kurven. Die Menge des Stickstoffs im gesamten Volumen ist also so groß im Vergleich zur desorbierten Menge, daß der p_{N_2} für Aufheizen und Abkühlen jeweils praktisch gleich ist. Das Experiment bestätigt die Ähnlichkeit zwischen Aufheiz- und Abkühlvolumenpeak. Man kann also den in Abb. 5.3 a und 5.4 a jeweils gemessenen Abkühlpeak verwenden, um aus dem Aufheizgesamtpeak Oberflächen- und Volumenanteil zu separieren. Dazu wurde der Abkühlpeak mit einem Intensitätsfaktor mulitipliziert, verschoben und sodann vom Gesamtpeak abgezogen. Das Kriterium für Verschiebung und Intensitätsfaktor ist, daß der Aufheizvolumenpeak auf der Hochtemperaturenseite tangentiell in die 0 - Linie münden muß. Dies wurde nun mit beiden Flashserien aus Abb. 5.3 a und 5.4 a gemacht. Abb. 5.3 b und 5.4 b zeigen die separierten Flashserien. Zur Kontrolle wurden noch die $\int p\,dt$ der Oberflächenpeaks für beide Serien jeweils gegen die Flashnummer aufgetragen und zwar für alle Desorptionspektren der gesamten Serien von 1 - 10 (Abb. 5.3 c und 5.4 c). Es ergibt sich für beide Sereien eine jeweils kontinuierlich abfallende Kurve ohne Unstetigkeiten, Wendepunkte etc, was zeigt, daß die Separation keinen groben Fehler enthalten kann.

Betrachtet man Abb. 5.3 b und 5.4 b , so kann einem noch auffallen,

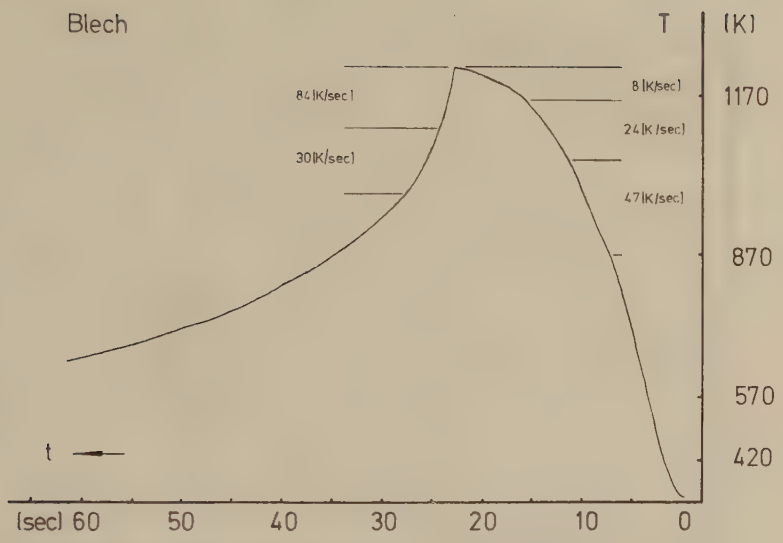


Abb. 5.5 Aufheizkurve der TDS an Blech

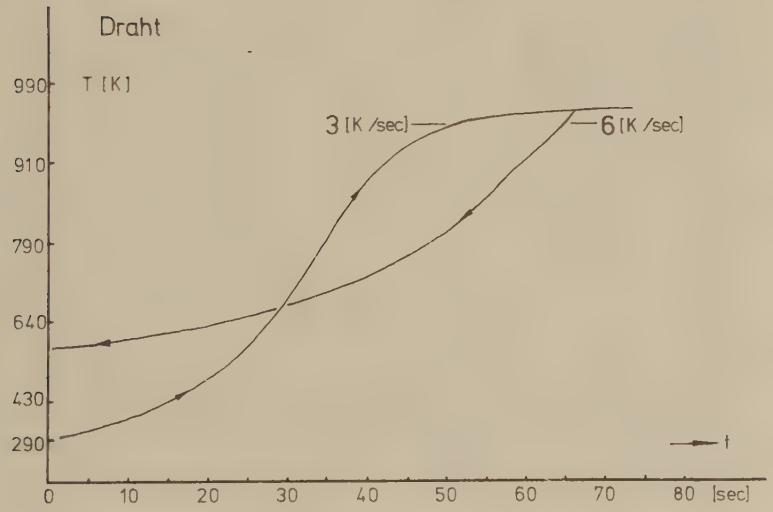
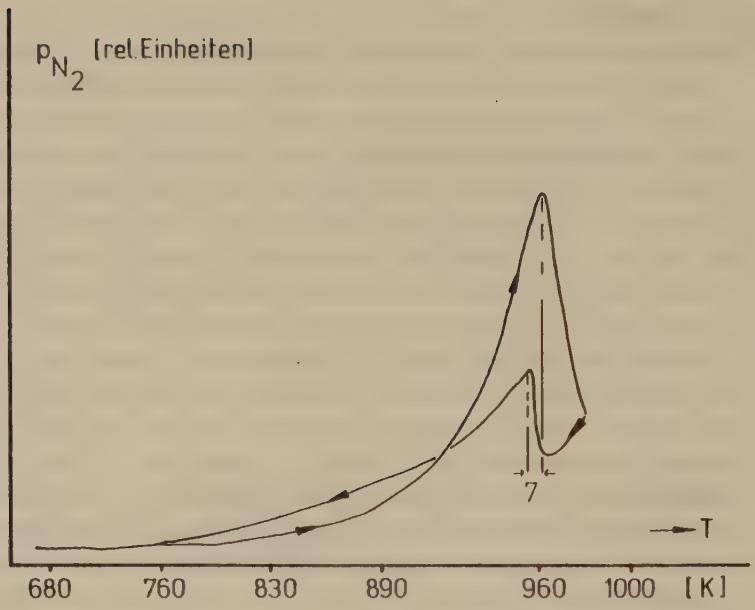
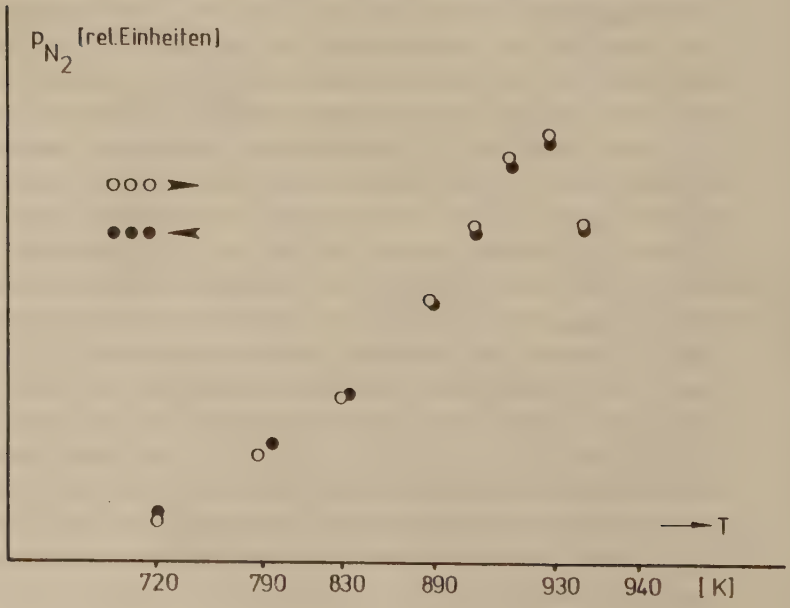


Abb. 5.6 Aufheizkurve der TDS an Draht


p_{N_2} [rel.Einheiten]
7
T
680
760
830
890
960
1000
[K]


p_{N_2} [rel.Einheiten]
T
720
790
830
890
930
940
[K]

daß der Abkühlpeak bei Abb. 5.3 b immer an derselben Stelle liegt, wohingegen er bei Abb. 5.4 b erst bei Flash 5, von zunächst um ca 40 K tieferer Temperatur auf denselben Wert angestiegen ist. Dies ist eine Folge des Abbaus der Rekonstruktionsphase. Beim Hochheizen und Abkühlen werden also genaugenommen (von Flash zu Flash) verschiedene Zustände durchlaufen. Nimmt man jedoch jeweils den vorausgegangenn Abkühlpeak und zieht ihn bei der Separation vom nachfolgenden Gesamtpeak ab, so ergibt sich anscheinend kein größerer Fehler.
Auch bei diesen TDS kann die große Breite des Oberflächenpeaks mit den Beiträgen aus den verschiedenen Kristallflächen wie bei 5.1.1 erklärt werden. Bei der Probe, die bei 420 K getempert worden war, Abb. 5.3 b , bleibt das Peakmaximum konstant bei 980 K, woraus sich ein E_d^+ - Wert von 57 Kcal/Mol abschätzen läßt, was genau zwischen den Werten für (100) und (110) liegt. Die Probe, die bei 570 K getempert worden war, Abb. 5.4 b, zeigt zunächst ein Maximum bei 900 K entsprechend einem E_d^+ - Wert von 52 Kcal/Mol, der dem Wert von 51 Kcal/Mol für die (111) - Fläche recht nahe kommt. Demnach sollte man auch hier eine Rekonstruktion in Richtung des (111) - Zustandes annehmen (nach noch längerem Tempern ergab sich auch tatsächlich ein Wert von 51 Kcal/Mol). Mit zunehmender Zerstörung der Rekonstruktionsphase wandert der Wert mit 55 Kcal/Mol nach 5 Aufheizzyklen in Richtung des (110) - Werts. Die Rekonstruktion in Richtung des (111) - Zustands ist mit Massentransport verbunden und wird als aktivierter Prozeß deshalb bei höherer Temperatur schneller ablaufen. Von der Thermodynamik her kann man sagen, daß die Ausbildung des der (111) - Fläche entsprechenden Oberflächennitrids offensichtlich begünstigt ist. Es handelt sich aber nicht wie von Brill bzw Boudart berichtet (95 , 97 - 104) , um eine stabile Ausbildung der (111) - Fläche des Eisens unter Einwirkung von Stickstoff. Fast alle an Fe (110) und (100) beobachteten OF - Nitride lassen sich von der Struktur des Fe_4N (111) ableiten. Auch mit Fe (111) bildet sich ein Fe_4N- (111) - OF - Nitrid. Bei TDS bestimmen wir als Aktivierungsenergie des Oberflächennitridzerfalls die Energiebarriere zwischen dem Fe_4 N -(111)-OF - Nitrid und der jeweiligen Fläche Fe (110), (100) bzw (111). Nun bildet sich offenbar unter der Einwirkung der OF - Nitrid - Deckschicht in der Un-

---

Abb.5.7 TDS von Draht nach vielen Desorptionszyklen

Abb.5.8 "Quasistationäre" Desorption zur Untersuchung des Volumen - Peaks

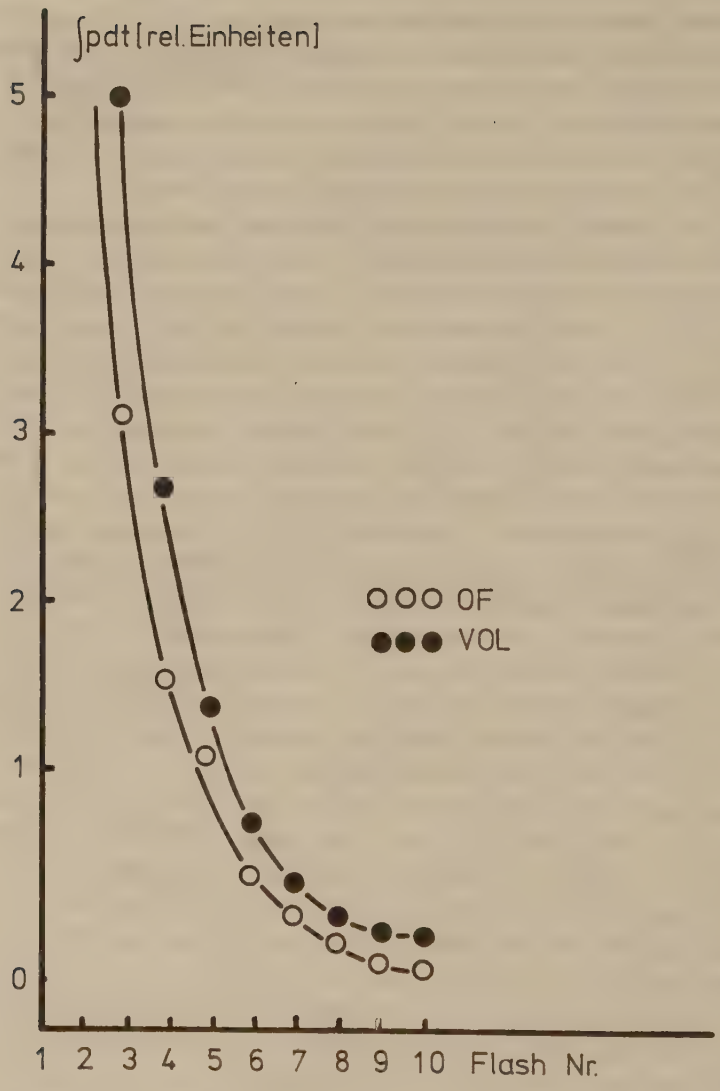


Abb. 5.3 c Abnahme der desorbierten Stickstoffmengen (bei 420 K getemperte Probe)

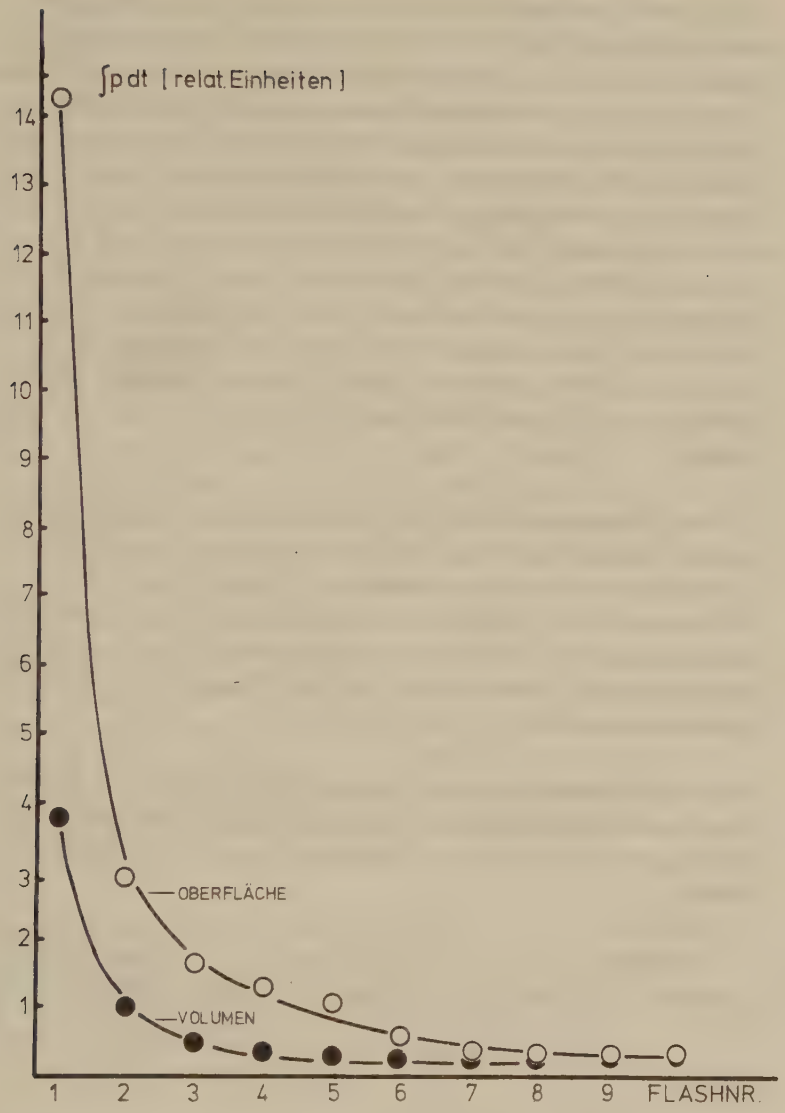


Abb. 5.4 c Abnahme der desorbierten Stickstoffmengen (bei 570 K getemperte Probe)

terlage bevorzugt eine (111) - orientierte Eisenschicht aus. Diese Rekonstruktion ist natürlich aktiviert, weshalb sie sich erst bei höherer Temperatur bzw nach längerer Zeit bemerkbar macht. Macht man nun ein TD - Spektrum an einer zB ursprünglichen Fe (110) - Fläche, die mit OF- Nitrid bedeckt ist, so erhält man eine Aktivierungsenergie, die der des OF- Nitridzerfalls an Fe (111) entspricht. Diese Fe (111) - Fläche tritt jedoch nur als instabile Zwischenstufe des Zerfalls auf. Dies sieht man daran, daß die Oberflächenpeaks in Abb. 5.4 b mit zunehmender Flashzahl wieder zu den (110) und (100) - Temperaturen ansteigen. Es ist also ein Widerspruch in sich zu sagen, Stickstoff bewirke in einer Art autokatalytischem Effekt die Ausbildung von Fe (111) - Flächen und an denen laufe dann die NH_3 - Synthese besonders schnell ab. Denn an N - freien Flächen ist die (111) - Fläche nach wie vor instabil.

Ein Langzeittemperversuch bei 570 K führte zu einer Abnahme der Intensität der Spektren, was zeigt, daß die Stickstoffkonzentration in der Oberflächenschicht nur metastabil ist bei der Nitrierung bei 10^{-4} Torr und 570 K . Vergleicht man die AES y_N - Werte vor den beiden Serien Abb. 5.3 a bzw 5.4 a, so ergibt sich für Abb. 5.3 a (420 K getempert) ein y_N - Wert von 0.81, bei der Probe Abb. 5.4. a (570 K getempert) ergibt sich nur ein Wert von 0.35 .

In der nachfolgenden Tabelle 5.1 ist ein Überblick über die Verhältnisse der desorbierenden Stickstoffmengen $\int p\,dt$, Probe Abb. 5.3 a (420 K getempert) zu $\int p\,dt$, Probe Abb. 5.4 a (570 K getempert) gegeben.

Gesamtpeak		OF - Anteil		Volumenanteil	
1. Flash	5. Flash	1. Flash	5. Flash	1. Flash	5. Flash
17	4	15	2	27	17

Tab. 5.1

Beide Proben haben vor dem Tempern den gleichen Stickstoffgehalt.Während bei der 570 K - Temperung der Stickstoff tiefer ins Volumen verteilt wird, bleibt bei 420 K der Großteil im Randbereich der Oberfläche. Deshalb wird beim 1. Flash relativ viel von der Gesamtstick-

stoffmenge desorbiert. Bei der 570 K Probe dagegen wird relativ weniger desorbiert, dafür relativ mehr aus dem Volumen in die Oberflächenschicht nachgefüllt, obwohl natürlich absolut immer weniger desorbiert als bei der nieder getemperten Probe. Betrachtet man die beiden Serien in sich (s.a. Abb. 5.3 c und 5.4 c), so ist bei der bei 570 K getemperten Probe der Oberflächenanteil immer größer als der Volumenanteil, wohingegen bei der 420 K Probe dies nur beim 1. Flash der Fall ist und bei allen weiteren der Volumenanteil überwiegt. Der Stickstoff sitzt also nicht so tief verteilt wie bei der 570 K Probe und trägt so in größerem Maße zur diffusionskontrollierten Entgasung bei. Trägt man die AES y_N - Werte beider Serien gegen die $\int p\,dt$ - Werte der Oberflächen auf (Abb. 5.3 d und 5.4 d), so sollte man eine Gerade erwarten, denn beide sind ein direktes lineares Maß für die Bedeckung einer Oberfläche. In beiden Fällen mündet die Kurve erst nach dem 1. Flash in eine Gerade, dh daß in beiden Fällen Stickstoff im Oberflächenpeak desorbiert, der ursprünglich nicht in der allerersten Schicht saß sondern tiefer, aber nicht so tief, daß er diffusionskontrolliert entgast. Daß die bei 570 K getemperte Probe Abb. 5.4 d schon mit dem 2. Flash in eine Gerade mündet, liegt daran, daß hier der randnahe Volumenstickstoff im wesentlichen nach dem 1.Flash desorbiert ist. Ab dem 6. bzw 8. Flash resultiert in beiden Fällen keine lineare Beziehung mehr. Da die Stickstoffkonzentration im Volumen nun praktisch konstant bleibt, resultieren annähernd konstante $\int p\,dt$ - Werte und y_N - Werte bei weiteren Flashs. Ähnliche Volumeneffekte waren auch bei den Untersuchungen der diversen Einkristallflächen beobachtet worden, allerdings bei kleineren Stickstoffkonzentrationen (105 - 107) .

Zusammenfassend läßt sich auch hier sagen, daß die Übereinstimmung wie auch bei 5.1.1 mit den Ergebnissen an den Einkristallflächen (111), (110) und(100) trotz der hier wesentlich größeren Stickstoffkonzentrationen sehr gut ist.

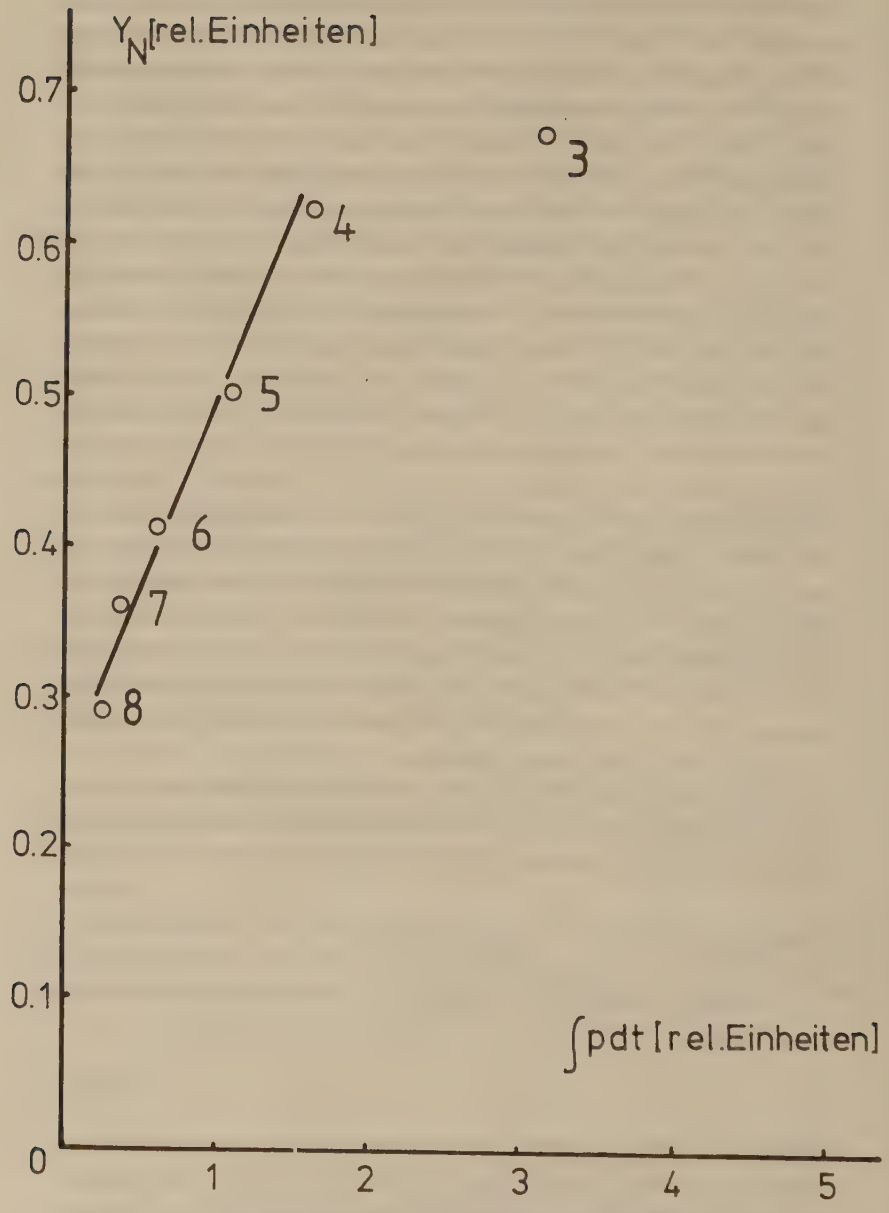


Abb. 5.4 d Abnahme des AES - Signals mit der desorbierten Stickstoffmenge (570 K getemperte Probe)

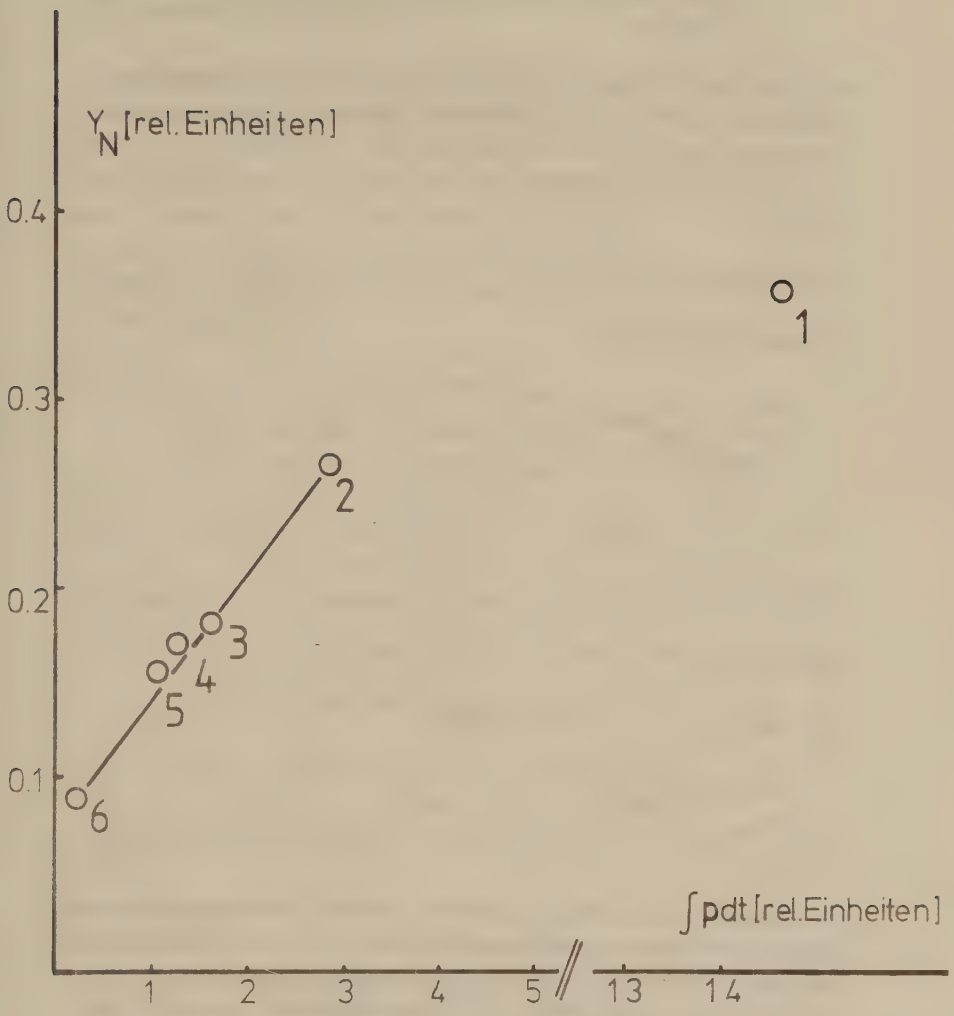


Abb. 5.3 d Abnahme des AES - Signals mit der desorbierten Stickstoffmenge (420 K getemperte Probe)

5.2 Thermodynamische Abschätzungen zur Nitridbildung mit NH_3 bzw N_2

Der Lösung von Stickstoff in alpha - Fe, bzw der Bildung von Fe_4N (= gamma' - Fe) sind die nachfolgenden Reaktionen vorgelagert bzw damit verbunden.

mit N_2 :

$$N_2\ (g) \longleftrightarrow N_2\ (ad)$$

$$N_2\ (ad) \longleftrightarrow 2\ N\ (ad)$$

$$N\ (ad) \longleftrightarrow (N)_{alpha}$$

$$N\ (ad) \longleftrightarrow Fe_4N$$

mit NH_3 :

$$NH_3\ (g) \longleftrightarrow NH_3\ (ad)$$

$$NH_3\ (ad) \longleftrightarrow NH_x\ (ad) + (3 - x)\ H\ (ad) \longleftrightarrow H_2\ (g)$$

$$NH_x\ (ad) \longleftrightarrow N\ (ad) + x\ H\ (ad)$$

$$N\ (ad) \longleftrightarrow (N)_{alpha}$$

$$N\ (ad) \longleftrightarrow Fe_4N$$

All diese Reaktionen hängen natürlich von Druck und Temperatur ab, soweit sie mit Diffusion verbunden sind, auch noch vom Konzentrationsgradienten. Wenn diese Reaktionen nicht schnell genug ablaufen, ist die bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur sich einstellende Konzentration an gelöstem Stickstoff bzw an gebildetem Eisennitrid eventuell quasistationär, da die Weiterreaktion relativ langsam vontatten geht, obwohl das Gleichgewicht noch nicht erreicht ist. Totzdem sind die nachfolgenden Berechnungen das sichere Kriterium dafür, ob sich überhaupt Nitrid bildet bzw wieviel Stickstoff sich maximal löst. Sie machen allerdings keine Aussage, wieviel sich

tatsächlich nach einer endlichen Zeitspanne gelöst hat bzw wie dick eine gebildete Nitridschicht ist.

Die nachfolgend aufgeführten Betrachtungen beruhen auf Angaben in Arbeiten von Grabke (74 - 76) und Fast (134) . Die Ableitung der Formel für den partiellen Ammoniakdruck, der zur Nitridbildung nötig ist, wurde selbst durchgeführt, da sie zumindest explizit auch in anderen Arbeiten nicht zu finden war.

Im System N_2 / H_2 / NH_3 / Fe /$(N)_{alpha}$ / Fe_4N gelten folgende Gleichungen:

(1) $0.5\ N_2\ (g) \longleftrightarrow (N)_{alpha}$

$\Delta H_{Lös}$ = 7200 cal/ gr atom N (bei 970 - 1170 K , Fast)

$\Delta H_{Lös}$ = 5300 cal/ gr atom N (bis 870 K, Grabke)

(1a) $c(N)_{alpha} = 0.098 \cdot p_{N_2}^{0.5} \cdot \exp(-7200/RT)$

= (Gew. % N)

Löslichkeit von N in alpha-Fe in Glgw mit N_2 (g)

(2) $(N)_{alpha} \longleftrightarrow Fe_4N$

ΔH = -8300 cal/gr atom N

(2a) $c(Fe_4N / alpha) = 12.3 \cdot \exp(-8300/RT)$

= (Gew. % N)

Löslichkeit von N in alpha-Fe in Glgw mit Fe_4N

(1) + (2) = (3)

(3) $0.5\ N_2\ (g) \longleftrightarrow Fe_4N$

ΔH = -1100 cal / gr atom N

(4) $0.5\ N_2\ (g) + 0.75\ H_2\ (g) \longleftrightarrow NH_3\ (g)$

ΔH = -12500 cal / gr atom N

(1) - (4) = (5)

(5) NH_3 (g) $\longleftrightarrow$ $(N)_{alpha}$ + 1.5 H_2 (g)

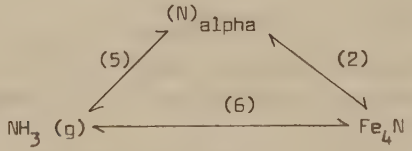
ΔH = 17750 cal / gr atom N

(5a) $c(N)_{alpha} = p_{NH_3} / p_{H_2}^{1.5} \cdot 1.96 \cdot 10^4 \cdot \exp(-17750/RT)$

= (Gew. % N)

Löslichkeit von N in alpha-Fe im Glgw mit bestimmtem p_{NH_3} / p_{H_2}

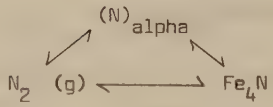
(5) + (2) = (6) ,da



(6) NH_3 (g) $\longleftrightarrow$ Fe_4N + 1.5 H_2 (g)

ΔH = 9450 cal/ gr atom N

(1a) = (2a) ,da

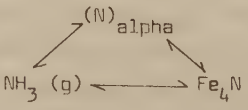


damit folgt

(7) $p_{N_2} = 1.6 \cdot 10^4 \cdot \exp(-2200/RT)$ atm

Gleichgewichts - Stickstoffdruck für die Bildung bzw Zersetzung von Fe_4N

(2a) = (5a) ,da



damit folgt

(8) $p_{NH_3} = 6.28 \cdot 10^{-4} \cdot p_{H_2}^{1.5} \cdot \exp(9450/RT)$ atm

Gleichung (8) gibt den Ammoniakpartialdruck, der bei vorgegebenem p_{H_2} zur Bildung von Fe_4N führt.
Einen Vergleich zwischen der Menge des gelösten Stickstoffs in alpha-Eisen im Gleichgewicht mit den gleichen Stickstoff- bzw Ammoniakdrücken, von $5 \cdot 10^{-4}$ Torr und einem p_{H_2} von ca $4 \cdot 10^{-5}$ Torr, gibt Tabelle 5.2 .

T	290	370	420	470	670	900	K
c (N_2 (g))	$8 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$1.4 \cdot 10^{-7}$	$2.7 \cdot 10^{-7}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	Gew.% N
c (NH_3(g))	$4 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0.16	-[1]	Gew.% N

Tab. 5.2

1)alpha - Sättigung ist bereits erreicht !

Man sieht, daß sich unter normalen Bedingungen, vorallem bei höheren Temperaturen, wesentlich mehr Stickstoff mit Ammoniak in alpha - Fe löst als mit molekularem Stickstoff.

Die Ammoniak- bzw Stickstoffdrücke, die zur Fe_4N - Bildung benötigt werden, sind in Tabelle 5.3 verglichen.

T	290	365	420	470	670	900	K
p_{N_2}	350	770	1150	1500	3100	4700	atm
p_{NH_3}	$4 \cdot 10^{-7}$	$1.4 \cdot 10^{-8}$	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$7.5 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 10^{-12}$	atm

Tab. 5.3

Der vorgegebene p_{H_2} betrug $1 \cdot 10^{-4}$ Torr. Der angegebene p_{N_2} ist der,dem jeweiligen p_{NH_3} (und diesem konstanten p_{H_2}) entsprechende v i r t u e l l e Stickstoffdruck.

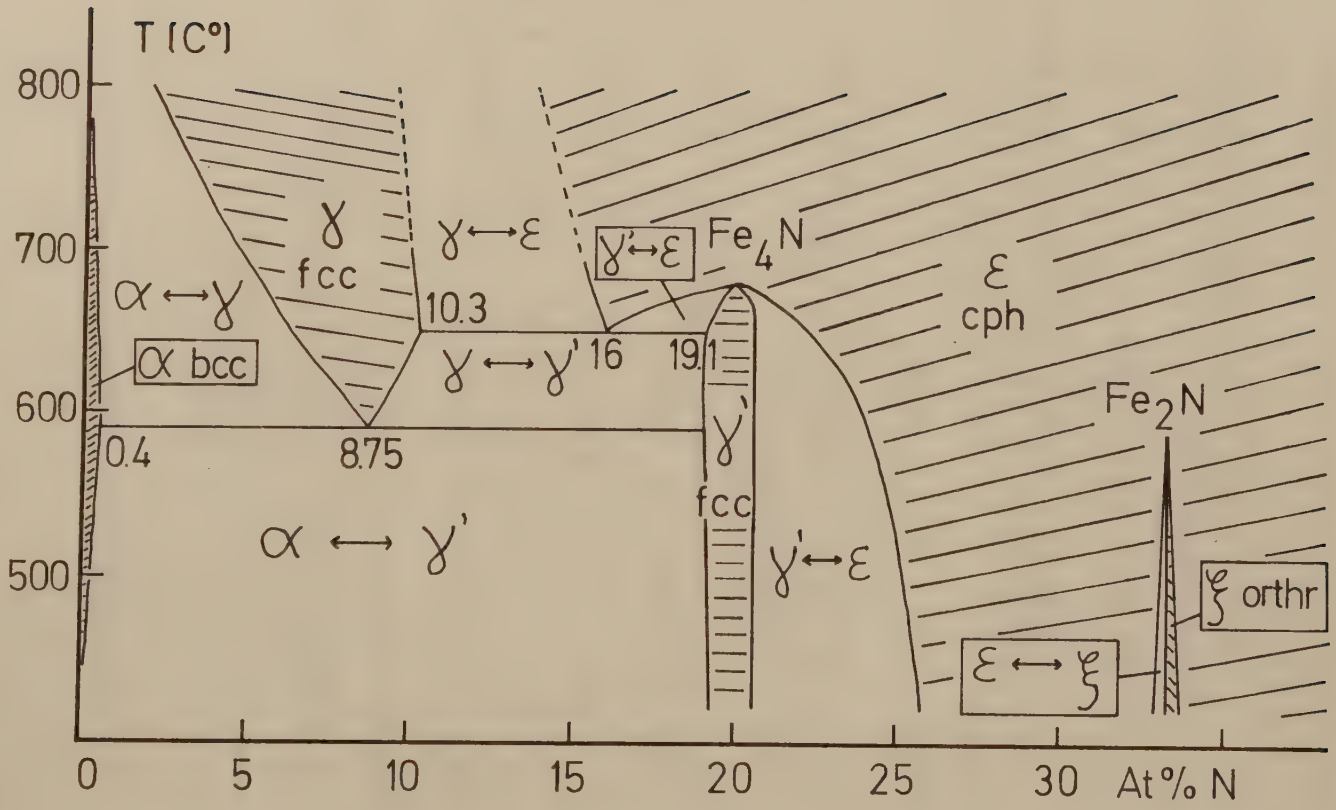


Abb. 5.9 Stickstoff - Eisen - Phasendiagramm

In der Literatur findet man bei Fast eine Ableitung des "virtuellen Stickstoffdrucks", die jedoch weniger anschaulich ist, und sehr leicht zu einem typischen Fehler beim praktischen Gebrauch verleitet, wenngleich sie natürlich formal korrekt ist:

$$(1)\quad 8\,Fe + 2\,NH_3 \xleftrightarrow{K_1} 2\,Fe_4N + 3\,H_2$$

$$(2)\quad 2\,NH_3 \xleftrightarrow{K_2} N_2 + 2\,H_2$$

$$(3)\quad 2\,Fe_4N \xleftrightarrow{K_3} 8\,Fe + N_2$$

$$K_1 = p_{H_2}^{\ 3} / p_{NH_3}^{\ 2} \quad ; \quad K_2 = p_{N_2} \cdot p_{H_2}^{\ 3} / p_{NH_3}^{\ 2} \quad ; \quad K_3 = p_{N_2}$$

daraus folgt für den virtuellen Stickstoffdruck $p_{N_2} = K_3 = K_2/K_1$

Statt nun, wie es gerne gemacht wird, K_1 aus den gemessenen (!) p_{NH_3} und p_{H_2} zu berechnen, muß beachtet werden, daß K_1 eine echte Glgw (!) - konstante ist und man normalerweise selten im Glgw mißt. Man kann aber aus diesen Formeln ebenfalls den p_{NH_3}, der nötig ist, um Fe_4N zu bilden berechnen. Dazu berechnet man nach (7) zuerst p_{N_2} bzw K_3. Entnimmt man nun K_2, die Glgw - konstante der Ammoniaksynthese, der Literatur, so ergibt sich problemlos K_1 (K_1 ist zB auch in (128) angegeben) und es kann nun zu jedem vorgegebenen p_{H_2} der dazugehörige Glgw - Ammoniakpartialdruck p_{NH_3} berechnet werden. Proberechnungen ergaben für die so ermittelten p_{NH_3} Abweichungen bis zu 40 % von den obigen Werten in Tab. 5.3 . Allerdings handelt es sich bei beiden Verfahren um Abschätzungen (Abhängigkeiten der Enthalpien von der Temperatur werden beide Male nicht berücksichtigt, die K_2 - Angaben in der Literatur schwanken auch), so daß von daher keinem der Vorzug gegeben werden kann.

Abb. 5.9 gibt ein etwas ausführlicheres und übersichtlicheres N - Fe - Phasendiagramm basierend auf den Literaturangaben (127 - 134) , seine Kenntnis ist auch für die weiteren Untersuchungen von Interesse.

Zusammenfassung

Bei gleichem Druck löst sich bei höheren Temperaturen wesentlich mehr Stickstoff in alpha - Fe mit NH_3 als mit N_2 .
Es bildet sich bei den normalerweise verwendeten Partialdrücken mit molekularem Stickstoff kein Fe_4N im Volumen.
Mit Ammoniak bildet sich sobald der p_{NH_3} etwas größer ist als der p_{H_2} theoretisch schon im UHV Fe_4N (praktisch ist die Bildung nur kinetisch begrenzt).
Aufgrund der bei den Nitriertemperaturen oft größeren Löslichkeit wird sich beim Abkühlen ein Teil des Stickstoffs aus dem alpha - Fe an den Korngrenzen oder an der Oberfläche ausscheiden, und dabei Nitrid bilden. Auch wegen des größeren Volumens ist die Nitridausbildung beginnend an der Oberfläche thermodynamisch begünstigt.

5.3 AES - Untersuchungen zur Nitrierung von Eisen

In Abb. 5.10 sieht man die Spektren des niederenergetischen Eisenpeaks bei 47.4 eV .

a) reines Fe

b) behandelt bei 5×10^{-4} Torr und 670 K mit einer Dosis von 1.8×10^{6} L NH_3

c) behandelt bei 5×10^{-4} Torr und 670 K mit einer Dosis von 21.6×10^{6} L NH_3

d) behandelt bei 1 Torr und 670 K mit einer Dosis von 5.4×10^{10} L NH_3

Es zeigen sich keine signifikanten Änderungen der Peakform und auch kein Energieshift, jedenfalls im Rahmen der zur Verfügung stehenden Auflösung und Reproduzierbarkeit (Wandelt (167) fand zB bei der Oxidation von Fe eine Aufspaltung des 47 eV Peaks). Aber man kann eine deutliche Abnahme der Intensität beobachten mit zunehmender Nitrierung. Nach Normierung auf den Probenstrom (von der Probe zur Masse) - denn

Abb. 5.10 Der Eisen 47 eV AES - Peak in Abhängigkeit von der Nitrierung

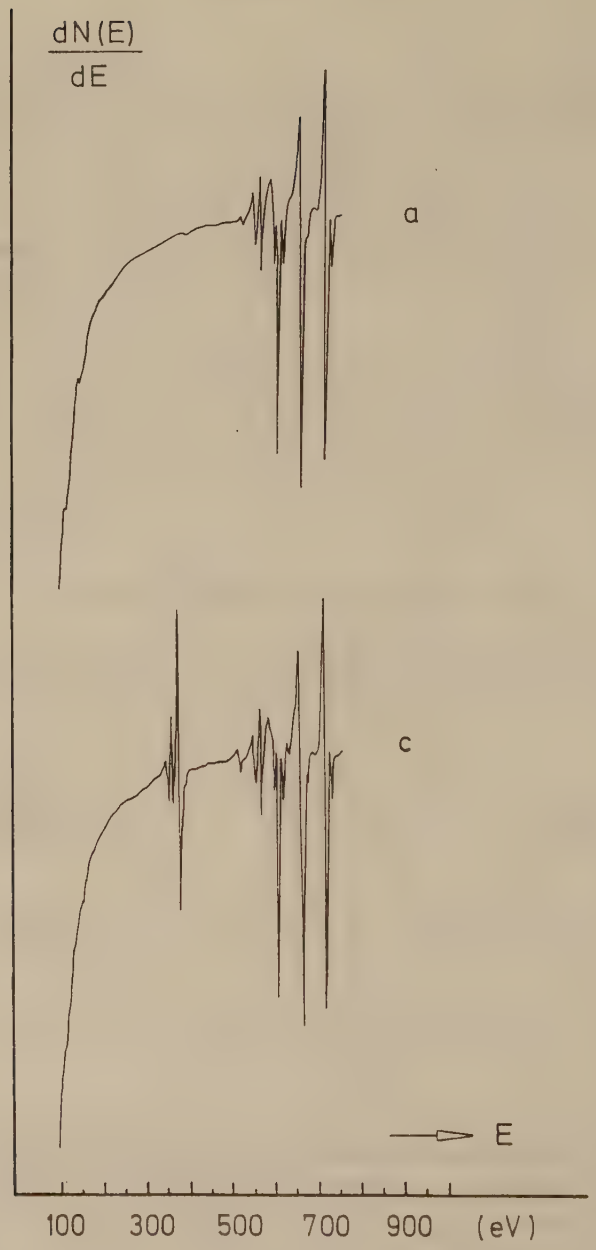


Abb. 5.11 Das AES - Spektrum im höher gelegenen Energiebereich

mit gleichem Primär-elektroneneinschuß fiel mit zunehmender Nitrierung der Probenstrom ab (aufgrund des sich ändernden Reflexionskoeefizienten der OF) - findet man folgendes Ergebnis:

von a) nach b) eine Abnahme der Intensität um 33 %

von b) nach c) keine weitere Abnahme

d) eine Abnahme verglichen mit a) um 42 %

Abb. 5.11 zeigt die entsprechenden Spektren im höherenergetischen Bereich a) und (der Übersichtlichkeit halber) nur c) .
Außer der auch hier zu findenden generellen Intensitätsabnahme (Reflexionskoeffizient) zeigt sich keine auffallende Änderung der Spektren.
Betrachten wir die y_N - Werte (I N380 / I Fe 655) so finden wir:

a) y_N = 0.09

b) y_N = 0.84

c) y_N = 0.88

d) y_N = 1.89

Die normierten Spektren zeigen lediglich für d) eine Abnahme der Intensität des Fe 655 eV - Peaks um 13 % im Vegleich zu a).

Vergleich mit den Ergebnissen der(111)-,(100)-,und (110) - Fläche

An Fe (100) wurden mit AES y_N - Werte bis y_N = 0.9 gefunden, aber nur nach extrem langer Behandlung mit N_2 . Normalerweise fand man Werte von ca y_N = 0.6 bei allen drei Flächen. An der (110) - Fläche gab es bei y_N = 0.5 auch eine Abnahme der Intensität des 47 eV Peaks um 30 % (entsprechende Untersuchungen wurden an den beiden anderen Flächen nicht gemacht). Im Hochenergiespektrum wurde

nie eine Abnahme der Intensitäten beobachtet (auch keine signifikante Änderung des Probenstroms bzw des Reflexionskoeffizienten). Wenn man bedenkt, daß die mittlere freie Wegelänge bzw die Ausdringtiefe von Elektronen aus Eisen bei 47 eV 2 - 3 Atomlagen beträgt, bei 655 eV 6 - 7 Atomlagen, und daß bei allen Untersuchungen mit N_2 und mit NH_3 bei Drücken von 5×10^{-6} Torr bis 1×10^{-3} Torr der y_N - Sättigungswert immer bei $y_N = 0.85 \pm 0.05$ lag, kommt man zu den folgenden Schlüssen, die auch durch quantitative XPS - Untersuchungen von Thiele (113 , 117) bestätigt wurden.
Da im Falle der Nitrierung mit N_2 die Bildung von Volumen - Fe_4N thermodynamisch verboten ist, andererseits das gebildete OF - Nitrid mittels LEED von Fe_4N abgeleitet werden konnte und es eine Dicke von 2 - 3 Atomlagen haben sollte (eine komplette 4. Schicht aber nur 8% zum Gesamtsignal beiträgt) folgt:

$y_N = 0.85 \pm 0.05$ ist der AES y_N - Wert des Fe_4N, gleichgültig ob OF - Nitrierung oder Volumennitrid vorliegt (am Rand ist es immer OF - Nitrid) .

Die weitere Abnahme der Intensität des 47 eV Peaks und die einsetzende Abnahme des 655 eV Peaks sowohl als auch der höhere y_N - Wert der bei 1 Torr NH_3 nitrierten Proben entspricht mit $y_N = 1.9 \pm 0.1$ dem epsilon - Nitrid (s. Abb. 5.9 Phasendiagramm).

5.4 Sputterprofile nitrierter Proben und absoluter Stickstoffgehalt

Abb. 5.12 zeigt die Sputterprofile verschieden stark mit NH_3 bei 670 K nitrierter Proben, a) bei 1 Torr, b) , c) , und d) (in Abb. 5.12 nur als Mittelwert angegeben) verschieden lang bei 5×10^{-4} Torr und e) bei 1×10^{-5} Torr nitriert.
Das Kreuz markiert den Punkt, wo das Sputterprofil einer mit N_2 nitrierten Einkristallfläche in die 0 - Linie münden würde (116) . Die abgetragenen Atomlagen wurden aus Sputterstrom, - energie, Probenfläche und Sputterdauer mit einem Abtragungskoeffizienten von 1.1 (Atom/Ion) nach den Daten für reines Fe (196) berechnet. Für Verbindun-

gen kann sich dieser Koeffizient natürlich ändern, so findet man in der Literatur für verschiedene Metalloxide Faktoren von 0.25 bis 4 , oft bleibt die Ausbeute aber auch gleich.
Der Grundwert von $y_N = 0.5$ für die Kurven b) , c) , d) und von $y = 0.3$ für e) ist Resultat der Segregation aus dem Volumen während des Sputterns, diese Segregationseffekte konnten auch bei den Einkristallflächen beobachtet werden.
Tabelle 5.4 gibt nun einen Überblick über die experimentellen Bedingungen des Sputterexperiments und die Ergebnisse für die Bestimmungen des absoluten N - Gehalts gleich vorbehandelter Proben:

	Druckbereich	Dosis	N-Atomgehalt[2]	at-%N	Atomlagen Fe_4N[3]	Nitrierausbeute
a)	1	5.4×10^{9}	4×10^{19}	4.65	1.4×10^{5}	7×10^{-6}
b)	5×10^{-4}	3×10^{7}	3×10^{17}	0.035	- [4]	1×10^{-5}
c)	5×10^{-4}	2×10^{6}	-	-	- [4]	-
d)	5×10^{-4}	3.2×10^{7}	4×10^{17}	0.047	- [4]	1.1×10^{-5}
e)	1×10^{-5} 1)	5.5×10^{5}	2×10^{16}	0.0023	- [4]	3.7×10^{-5}
	(Torr)	(L)				(5)

Tab. 5.4

1) bei diesem Druck wurde bereits bei einer Dosis von 1.7×10^5 L ein "stationärer" Zustand erreicht (s. 5.1.1)
2) durch Entgasen bestimmt (s.u.)
3) aus der entgasten Teilchenzahl abgeschätzt
4) Hier konnte die Schichtdicke aus der entgasten Teilchenzahl nicht abgeschätzt werden, da die alpha - Sättigung noch nicht erreicht ist.
5) das Verhältnis angebotene Teilchen zu entgasten zeigt sehr gut, daß die Randschicht als kinetische Barriere wirkt.

Der absolute Stickstoffgehalt der Proben wurde bestimmt, indem sie hochgeheizt wurden auf ca 800 K und über das Massenspektrometer und einen x - t - Schreiber die P - t - Kurve aufgenommen wurde. Durch Integration über pdt erhält man dann mit der bekannten Pumpgeschwindigkeit die Anzahl der entgasten Stickstoffatome. Das Problem ist nur, wieviel Stickstoff die Probe noch enthält, wenn man daraus den absoluten Stickstoffgehalt berechnen will. Als Kontrollexperiment wurde dazu ein frisch ins UHV eingebauter Draht (99.998 % Fe) entgast, und dann mehrmals bis auf ca 1250 K hochgeheizt. Jedesmal konnte man bei etwa 1170 K ein deutliches Rucken durch den ganzen Draht sehen, dieser Punkt war der alpha - gamma - Umwandlungspunkt, der bei reinem Fe bei 1179 K liegt. Behandelte man jedoch die Probe bei ca 1 Torr NH_3 und 700 K und entgaste sie sodann im UHV wieder, bis kein merkliches Stickstoffsignal mehr mit dem Massenspektrometer zu sehen war, so ergab sich auch nach mehrmaligem Hochheizen auf 1250 K ein alpha - gamma - Umwandlungspunkt von ca 970 K. (Bei alpha - Sättigung sollte er bei 860 K liegen). Da praktisch vor allen durchgeführten Experimenten die Proben im Rahmen der Reinigung, bei der Reduktion, höheren NH_3 - Drücken und Dosen ausgesetzt waren, muß davon ausgegangen werden, daß alle Proben eine "Grundmenge" an Stickstoff enthalten, die nahe der alpha - Sättigung liegt. Die entgaste N - Atomzahl ist deshalb um diesen Grundbetrag zu klein, der im allgemeinen nicht exakt zu ermitteln ist. Nur wenn die entgaste N - Atomzahl deutlich über der alpha - Sättigungsmenge (von hier 3×10^{18} Atomen) liegt, kann daraus die gamma - Schichtdicke abgeschätzt werden.

Aus den Sputterprofilen folgt nun für a) (nitriert im 1 Torr - Bereich) eine epsilon - Nitridschichtdicke von ca 10 Atomlagen und eine gamma' - Schichtdicke von ca 10^5 Atomlagen entsprechend 30 mikron.

für b) , c) , und d) (nitriert im 5×10^{-4} Torr-Bereich) folgt eine gamma' - Schicht von ca 6 Atomlagen.

für e) (nitriert bei 1×10^{-5} Torr) ergeben sich nur 2 - 3 Atomlagen gamma' - Nitrid (= Fe_4N).

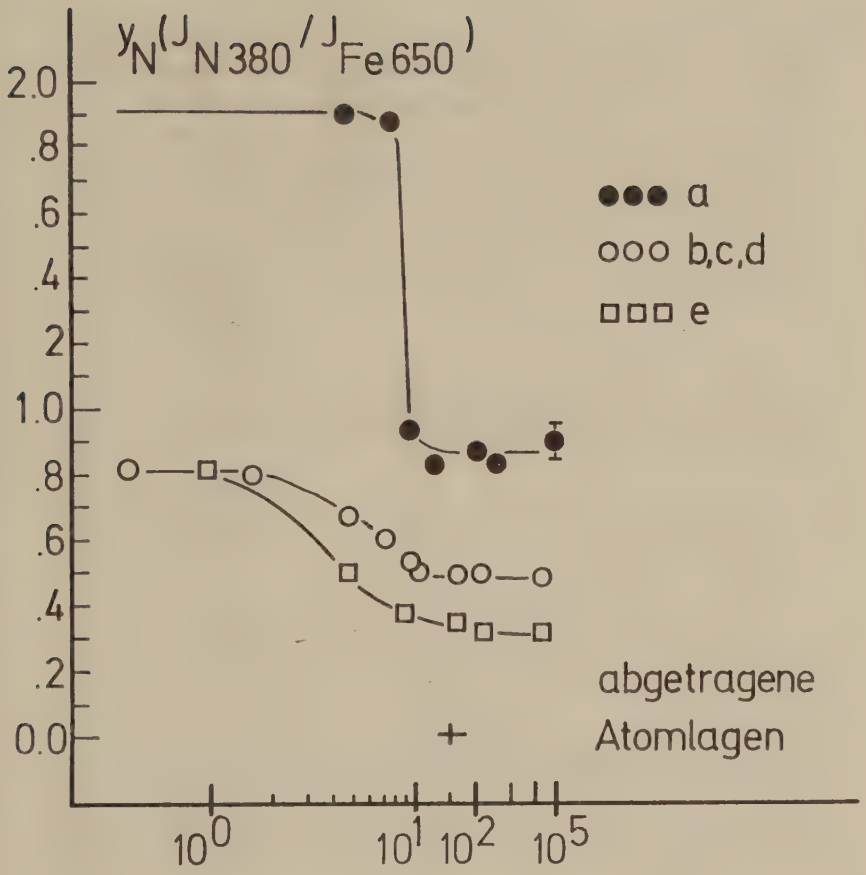


Abb. 5.12 Sputter - Profile verschieden stark nitrierter Proben

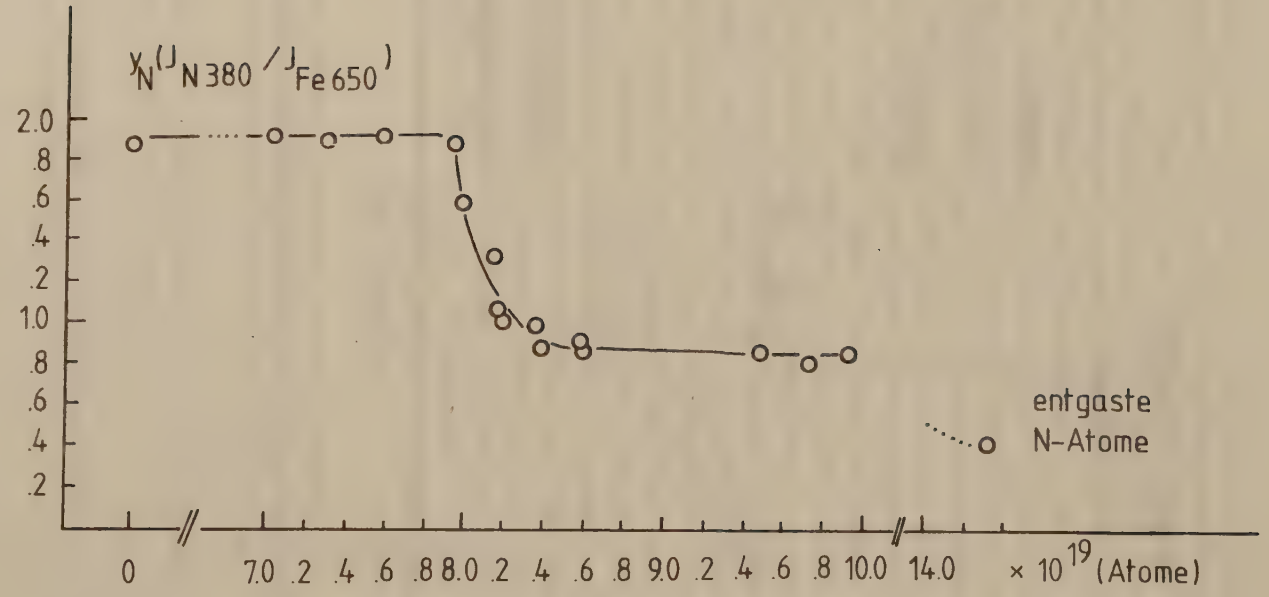


Abb. 5.13 Nitridzerfall bei 800 K verfolgt mit AES

Zusammenfassung

In Abhängigkeit vom NH_3 - Druck bilden sich bei 670 K an der Eisenoberfläche epsilon - und gamma' - Schichten, oder nur gamma' - Schichten mit einer Dicke, die bei der Nitrierung im 1×10^{-5} Torr - Bereich in der Größenordnung der mit N_2 beobachteten OF- Nitridschichten liegt. Bei der Nitrierung mit N_2 oder NH_3 bildet sich zunächst immer ein OF - Nitrid aus, das sich strukturmässig von Fe_4N ableiten läßt. Mit NH_3 kann dann die Nitrierung in den darunter liegenden Schichten zu Fe_4N erfolgen. Bei hohen p_{NH_3} kann sich auch noch epsilon - Nitrid ausbilden.

5.5 Thermische Zersetzung von Eisennitrid verfolgt mit AES unter gleichzeitiger Bestimmung der entgasten Stickstoffmenge

Abb. 5.13 zeigt die AES y_N - Werte aufgetragen gegen die absolute Anzahl der entgasten N - Atome. Die Probe war ein Fe - Blech, das 3 h bei 870 K und 15 h bei 670 K mit 1 Torr NH_3 behandelt worden war. Die aufgewachsene epsilon - Nitrid - Schicht war so dick, daß sie makroskopisch sichtbar war. Der Befund einer besonders dicken Nitridschicht konnte auch noch mittels einer Ritzprobe (eine V2A Nadel ritzte die Oberfläche nicht mehr) und durch die SEM - Aufnahmen (Abschnitt 5.6 Bild L und M) bestätigt werden. Anschließend wurde die Probe bei 800 K bestimmte Zeiten entgast (unter Aufzeichnung des Drucks) und jeweils anschließend AES gemacht usw. Über Druck und Zeit wurde wieder integriert, daraus die Zahl der entgasten N - Atome bestimmt und gegen die jeweiligen y_N - Werte aufgetragen. Je nachdem, welche Zusammensetzung man für die epsilon - Phase annimmt, errechnet man eine 20 mikron (für Fe_2N) oder 30 mikron (für Fe_3N) dicke epsilon - Schicht (entgaste N - Atomzahl bis zum y_N- Wert 0.9) und darunter eine 25 mikron dicke gamma' - Schicht auf gesättigtem alpha - Fe . Aufgrund der Sättigung mit Stickstoff bis ins tiefe Volumen, ist y_N wegen des sehr flachen Konzentrationsgradienten auch nach 24 h Entgasen erst auf ca 0.2 gefallen.

5.6 Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (SEM) und der Mikrosonde (EMA)

Verschieden nitrierte, unnitrierte bzw im UHV entgaste Fe - Draht-und Fe - Blechproben wurden mit dem SEM untersucht, eine Drahtprobe auch noch mit der Mikrosonde.

Kurze Übersicht über die abgebildeten SEM - Aufnahmen (Abb. 5.14)

A) Draht vor dem Einbau ins UHV 240 x
B) Draht vor dem Einbau ins UHV 2400 x
C) Derselbe Draht nach Behandlung bei 1000 K mit 10^{-2} Torr NH_3 140 x
D) Derselbe Draht nach Behandlung bei 1000 K mit 10^{-2} Torr NH_3 2600 x
E) Derselbe Draht nach Behandlung bei 1000 K mit 10^{-2} Torr NH_3 13000 x
F) Derselbe Draht nach Behandlung bei 1000 K mit 10^{-2} Torr NH_3 26000 x (andere Stelle !)
G) Blech vor Säubern 260 x
H) Blech vor Säubern 2600 x
I) Blech nach Säubern und Nitrieren und völligem Entgasen 265 x
K) Blech nach Säubern und Nitrieren und völligem Entgasen 1300 x
L) Blech nach Säubern und Nitrieren bei 1 Torr und 870 K 1200 x
M) Blech nach Säubern und Nitrieren bei 1 Torr und 870 K 6000 x

Für den bei 10^{-2} Torr 1000 K nitrierten Draht (C - F) ergibt sich folgendes Bild: Es handelt sich um auf die Oberfläche aufgewachsene epsilon-Nitridkristallite. Aufgrund des Habitus scheint das kubische gamma' - Nitrid ausgeschlossen. Der Draht mit den Kristalliten wurde auch noch mit EMA untersucht

Für das bei 1 Torr und 870 K nitrierte Blech gilt:
Es handelt sich um eine Deckschicht aus mehr oder weniger dicht zusammengewachsenen epsilon - Kristalliten und Körnern, deutlich sind die aufgrund der hohen Schichtdicke (ca 20 mikrom) entstandenen Spannungsrisse zu sehen.
Mit der Mikrosonde (Elektronenstrahl - Mikro - Analyse) sollte untersucht werden, ob die Kristallite eine höhere Stickstoffkonzentration aufweisen als der Untergrund. Zunächst soll überlegt werden, welche

Informationen die EMA uns liefert (197) . Der Primärelektronenstrahl hatte einen Durchmesser von 1 mikron (d_s), die Beschleunigungsspannung betrug 15 KV (V_B) , das Atomgewicht von Fe 55.847 (A), die Ordnungszahl 26 (Z) , die Dichte 7.874 (ϱ) , die Wellenlänge der Fe - K_α - Linie beträgt 1.936 Å (= 6404.01 keV (V_A)) , die N - K_α - Linie liegt bei 31. 603 Å (= 0. 392 keV) .
Die durch die Primärelektronen erzeugte Röntgenstrahlung stammt aus einem birnen- bis halbkugelförmigen Gebilde, so daß man die Strahlbreite d_S von der effektiv analysierenden Strahlbreite d_A unterscheiden muß:

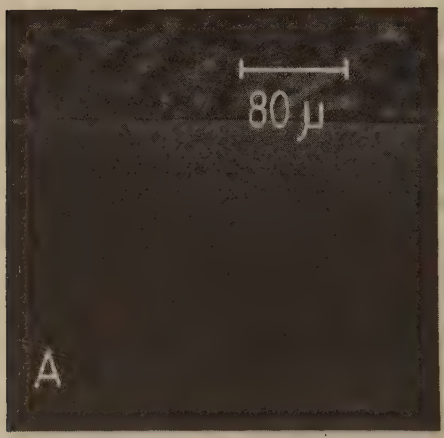
$$d_A = d_S + d_E$$

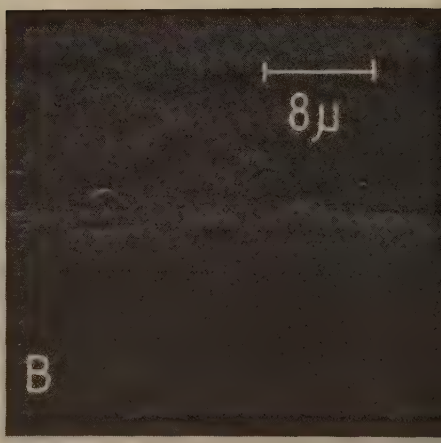
wobei d_E (d_E = Eindringtiefe der Elektronen) gegeben ist durch

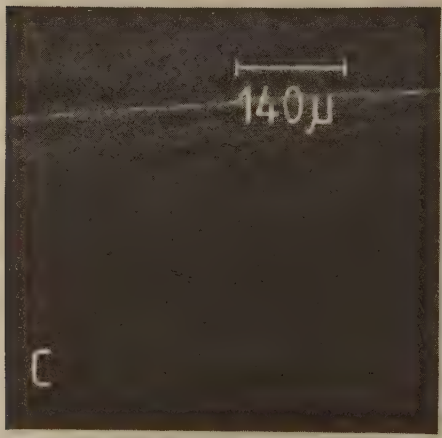
$$d_E = 0.033 \cdot (V_B^{1.7} - V_A^{1.7}) \cdot \frac{A}{\varrho \cdot Z} \quad \text{(mikron)}$$

daraus folgt für reines Eisen Fe d_E = 0.69 mikron
und d_A = 1.7 mikron

Dieser d_A - Wert für das reine Eisen wird sich für Fe_4N nur geringfügig erhöhen, da der Stickstoff zusätzlich in einer Fe - Matrix sitzt, deren Dichte im Vergleich zum alpha - Fe nur ca 10 % kleiner ist.
Für das Scanningverfahren ergibt sich aufgrund der nicht ebenen Oberfläche ein komplizierteres Spektrum als bei glatten Legierungsoberflächen. Normalerweise sollte das Spektrum des Probestroms (I_p = $I_{primär} - I_{Rückstreuung} - I_{sekundär}$, also der zur Masse abfließende Strom)direkt mit den Röntgenintensitätsspektren der Legierungsbestandteile korrelieren. Die verschiedenen Elemente haben verschiedene Rückstreufaktoren η ($\eta = I_{Rückstr.}/I_{Primär}$) . So hat Stickstoff einen η - Wert von 0.07 , Eisen einen von 0.42. Im Falle einer rauhen Oberfläche kommt jedoch hinzu, daß η eine Funktion des Einfallswinkels der Primärelektronen ist. So bringt zB bei Kohlenstoff, dem Nachbarelement von Stickstoff, eine 60^0 - Abweichung vom Lot eine η - Änderung von + 100 % , bei Eisen eine von + 38 % . So kann auch bei einer von der Zusammensetzung her völlig homogenen Oberfläche, für verschiedene Punkte aufgrund der Unebenheit eine verschiedene

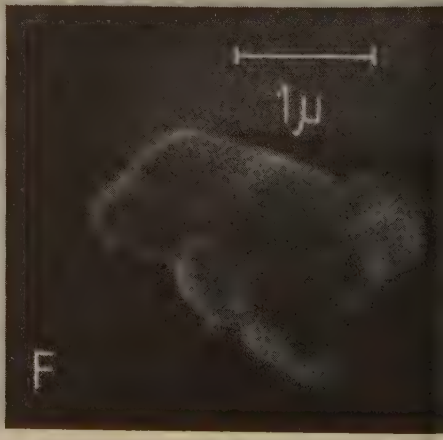

80 µ
A


8µ
B


140µ
C

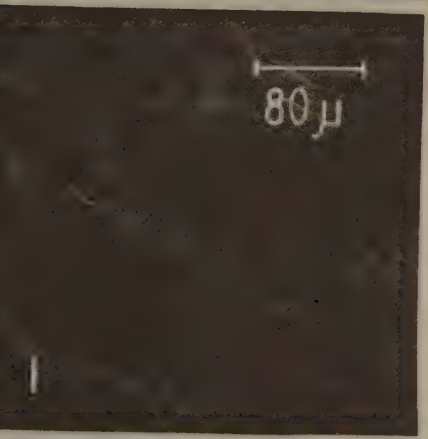
8 µ
D

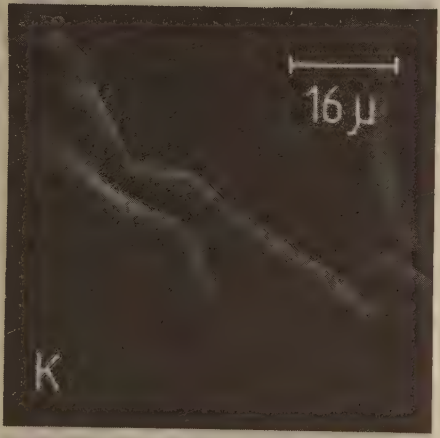
1.5µ
E

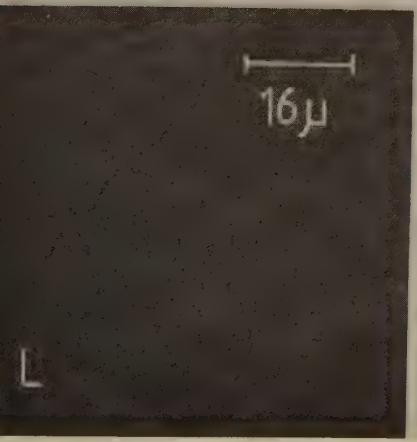

1µ
F

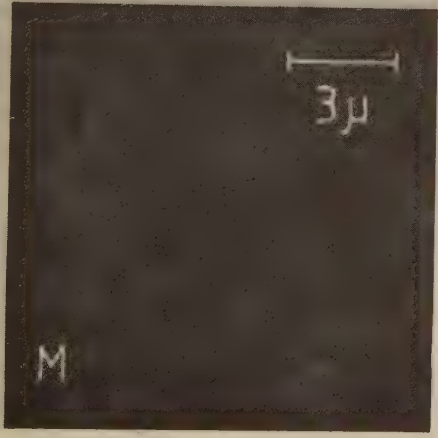
80µ
G

8µ
H


80µ
I


16µ
K


16µ
L


3µ
M

Zusammensetzung vorgetäuscht werden. Zusätzlich bewirkt eine rauhere Oberfläche durch zusätzliche Streuung der Röntgenstrahlung defokussierend auf die Oberflächenpunkt - Analysatorkristall - Detektor - Anordnung und führt zu einer Verminderung der gemessenen Röntgenintensität. Deshalb und auch wegen des Fehlens eines geeigneten Eichstandards ist eine quantitative EMA in unserem Falle nicht möglich. Aufgrund des mittleren Abstands der Kristallite, ihrer Größe und dem d_A - Werts sollte eine qualitative EMA der Oberfläche sowohl im Punkt als auch im Scanning-Verfahren gut möglich sein.

Abb. 5.15 zeigt zwei Scanningspektren. Dabei wurde die Probe jeweils entlang einer Geraden um 170 mikron verschoben. Um sicher zu gehen, daß keine sonstigen Schwankungen der Meßanordnung das Spektrum verfälschen, wurde derselbe Weg vor- und zurückgescannt. Es ergibt sich eine gute Reproduzierbarkeit des N - Intensitäts - und des Probenstromsspektrums. Während bei Spektrum A ein Gebiet gewählt wurde, wo die Kristallite näher beieinander lagen, lagen sie bei Spektrum B weiter aueinander. Für die durchschnittlichen Peakmaxima - bzw-minima - Abstände ergibt sich für A 17.9 mikron, für B 20.7 mikron. Aus SEM hatten wir einen durchschnittlichen Abstand der Kristallite von ca 18 mikrom ermittelt. Das Ergebnis entspricht also den Erwartungen. Die Punktanalyse zu der der Elektronenstrahl jeweils abwechselnd auf die Mittelpunkte größerer Kristallite bzw die Mittelpunkte der Zwischenräume justiert wurde, ergab ein durchschnittliches N - Intensitätsverhältnis zwischen Kristalliten und Zwischenräumen von 1.3 . Die Kristallite sind also deutlich stickstoffreicher als der Untergrund. Daraus und aus den obigen SEM - Aufnahmen kann geschlossen werden, daß es sich um epsilon - Nitrid - Kristallite auf einer wesentlich noch aus Fe_4N bestehenden Oberfläche handelt.

Abb. 5.14 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (SEM)

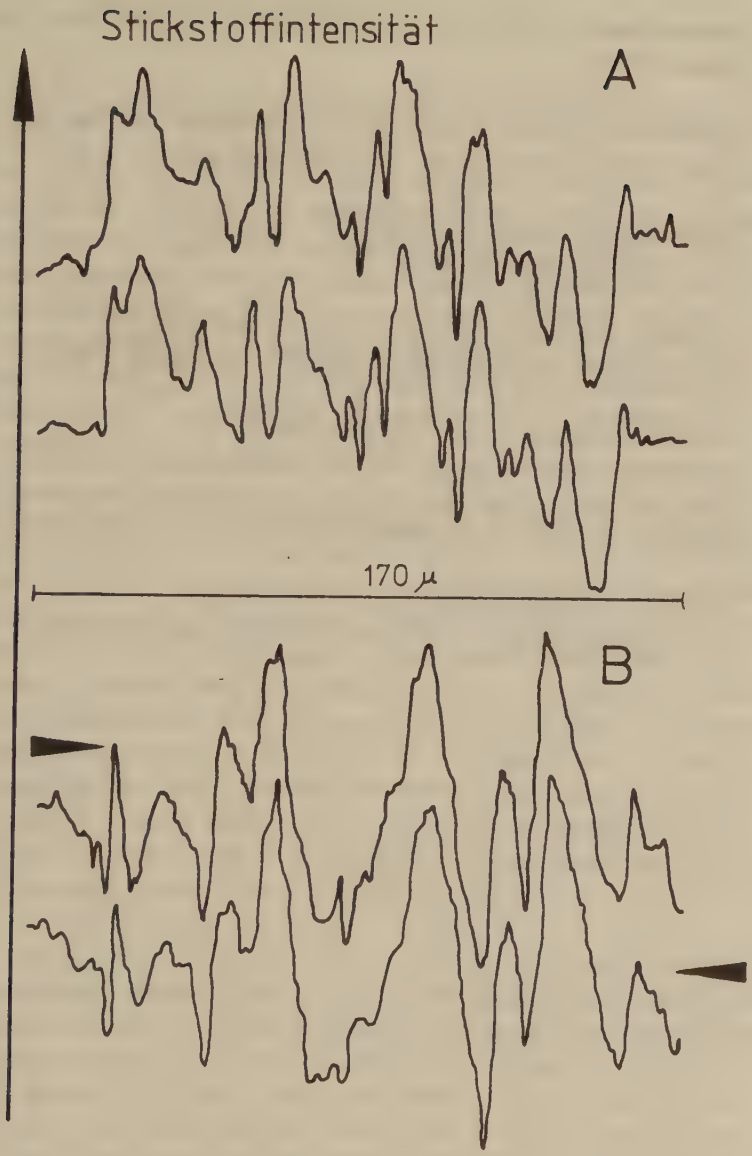


Abb. 5.15 Mikrosonden - Scanning - „Spektrum" der bei 10^{-2} Torr und 1000 K nitrierten Probe

Zusammenfassend ergibt sich bei diesem Punkt der Untersuchungen nachfolgendes Bild.

Stickstoffkonzentration bezogen auf die Gesamtmasse der Probe sehr klein (1×10^{-5} Torr, 670 K): 2 - 3 Atomlagen gamma' - Nitrid

Stickstoffkonzentration klein (5×10^{-4} Torr, 670 K):
6 - 8 Atomlagen gamma' - Nitrid

Stickstoffkonzentration mittel (10^{-2} Torr, 1000 K):
epsilon - Nitrid - Kristallite auf gamma' - und epsilon - Körnern

Stickstoffkonzentration groß (1 Torr, 670 K):
10 Atomlagen epsilon - Nitrid auf 10^{5} Atomlagen gamma' - Nitrid
(Die Ausbildung von epsilon - Nitrid ist bei höheren Temperaturen begünstigt, wie auch aus dem Phasendiagramm Abb. 5.9 ersichtlich ist.)

Stickstoffkonzentration sehr groß (1 Torr, 870 K):
20 - 30 mikrom epsilon - Nitrid auf 25 mikron gamma' - Nitrid

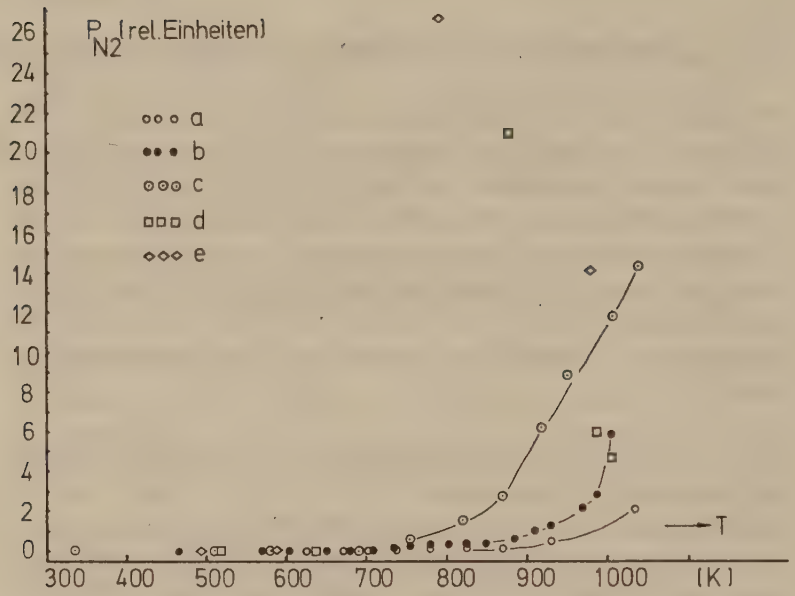
5.7 Der thermische Zerfall von Eisennitriden

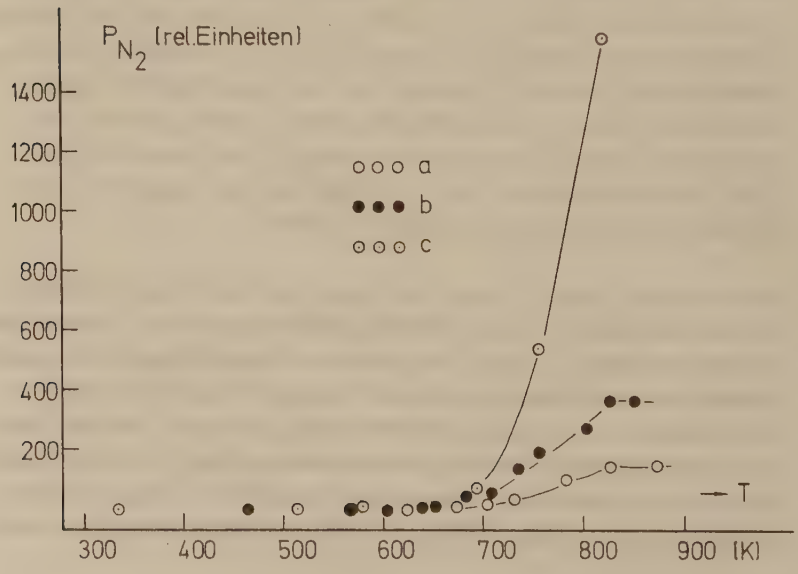
5.7.1 Bestimmung der Aktivierungsenergie des epsilon-Nitrid-Zerfalls

Abb. 5.16 zeigt fünf Experimente a) bis e) mit hochnitrierten Proben mit epsilon - Nitrid in der Randschicht. Unter der Einschränkung, daß der Stickstoffverlust durch den Zerfall klein ist relativ zur Stickstoffgesamtmenge in der Nitridphase, sollte es möglich sein, die Aktivierungsenergie des Zerfalls zu bestimmen. Dazu heizt man stufenweise hoch und mißt den jeweiligen stationären p_{N_2} zu jeder Temperatur. Aus ln p_{N_2} und 1/T läßt sich dann, falls sich beim Auftrag eine Gerade ergibt, graphisch oder rechnerisch die Aktivierungsenergie ermitteln.

Abb. 5.17 zeigt in vergrößertem Maßstab den Anfangsbereich beginnender Zersetzung für die Meßkurven a) , b) und c) . a) und b) waren nur bei 670 K und 1 Torr NH_3 nitriert worden (dünne epsilon - Nitridschicht), b) ca mit der 2.5 - fachen Dosis im Vergleich zu a) . Für a) und b) gilt, daß mit dem alpha - gamma - Umwandlungspunkt der gesättigten alpha - Phase bei 860 K ein Plateau auftritt. Aufgrund der größeren Löslichkeit von Stickstoff in gamma - Fe hat die Umwandlung einen kompensierenden Effekt zur Entgasung, bis der Temperatureffekt wieder überwiegt. Bei Kurve c) verschwindet dieses Plateau, da hier eine wesentlich größere Stickstoffkonzentration in der Randschicht vorliegt (nitriert bei 870 K und 1 Torr NH_3) und das Volumen deshalb keinen vergleichbar großen Effekt mehr macht.

Die Kurven d) und e) in Abb. 5.16 zeigen, daß schnelleres Aufheizen mit weniger Meßpunkten bei gleicher Vorbehandlung wie c) zunächst wesentlich höhere p_{N_2} ergibt, die jedoch bei höheren Temperaturen schon während des Meßvorgangs sehr schnell absinken in den Bereich der in den Kurven a) , b) und c) gemessenen Werte. Dies zeigt, daß die oben unterstellte Annahme über die relative Konstanz der Stickstoffkonzentration im Nitrid nur bei Temperaturen unter 800 K und bei kleinen Meßzeiten korrekt ist. Im Bereich der beginnenden Zersetzung kann man,


P_{N2} (rel.Einheiten)
26
24
22
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
a
b
c
d
e
T
300
400
500
600
700
800
900
1000
(K)


P_{N_2} (rel.Einheiten)
1400
1200
1000
800
600
400
200
a
b
c
T
300
400
500
600
700
800
900
(K)

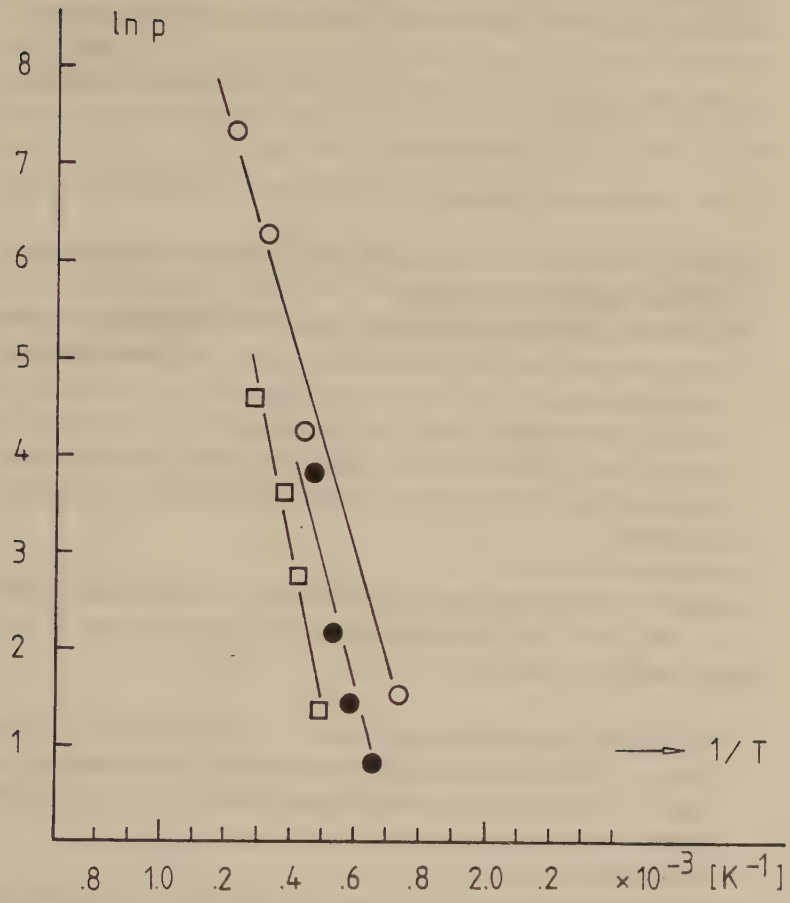


Abb. 5.18 Arrhenius - Auftragung der Kurven a), b), c)

Abb. 5.16 epsilon - Nitridzerfall

Abb. 5.17 Anfangsbereich des epsilon - Niridzerfalls

trotz der recht unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen, aus den Kurven a) , b) und c) die Aktivierungsenergie des Zerfalls bestimmen (Abb. 5.18) . Es ergibt sich $E^{+}_{Zerfall} = 27 \pm 3$ Kcal/Mol als der Wert der Aktivierungsenergie des Zerfalls des epsilon - Nitrids.

5.7.2 Der Mechanismus der Zerfallsreaktion von Eisennitriden

Grundsätzlich sollte man beim Nitridzerfall zwischen folgenden Möglichkeiten unterscheiden können:

1) Bei einer relativ gleichmässigen Verteilung der Stickstoffkonzentration (die groß oder klein sein kann) in einer relativ dicken Oberflächenrandschicht kann, wenn die Nachlieferung aus dem Volumen entweder vernachlässigbar klein bzw nicht so groß wie die Desorption ist, ein über längeren Zeitraum quasistationärer Stickstoffentgasungsdruck p_{N_2} resultieren, dh die Zerfallsreaktion ist kurzzeitig 0. Ordnung.

Experimenteller Befund:
Tatsächlich konnte bei hochnitrierten Proben im Bereich kleiner 800 K bis zu mehr als 5 min ein stationärer Stickstoffentoasungsdruck gemessen werden (s. Abschnitt 5.7.1).

2) An der Oberfläche besteht eine relativ große Konzentration im Vergleich zu den darunterliegenden Randschichten und dem gesamten Volumen. So können die Nachlieferung aus und die Verluste ins Volumen im wesentlichen vernachlässigt werden.

Experimenteller Befund:
Tatsächlich findet man bei TDS - Experimenten, die den obigen Bedingungen entsprechen eine Desorption, die recht gut nach 1. Ordnung abläuft, und die gut von den Volumeneffekten separiert werden kann. Die Reaktion 1.Ordnung erklärt sich aus dem Zerfall einer spezifischen OF - Nitrid - struktur im Gegensatz zur "normalen" Desorption unter Assoziation aus einer Chemisorptionsschicht. Wesentlich ist also hier nicht die Rekombination zweier Stickstoffatome, sondern daß Zuammenbrechen dieser OF - Nitridstruktur (s. Abschnitt 5.1.1 und 5.1.2 und (105 - 107)) .

3) Nur ein Prozeß, die Diffusion aus dem Volumen bestimmt den Zerfall, wie es nach Entleerung der Oberfläche bzw der Randschicht der Fall ist.
Experimenteller Befund:
Siehe die unten ausgeführten Experimente, Volumenanteil der TDS unter 5.1.1 und 5.1.2 so wie bei den Untersuchungen an den Einkristallflächen (105 - 107) .

4) Sind Desorption von der Oberfläche bzw OF - Nitridzerfall, Diffusion in bzw aus der Randschicht oder auch in oder aus dem Volumen in vergleichbarer Größenordnung so resultieren praktisch unauswertbare Mischprozesse.

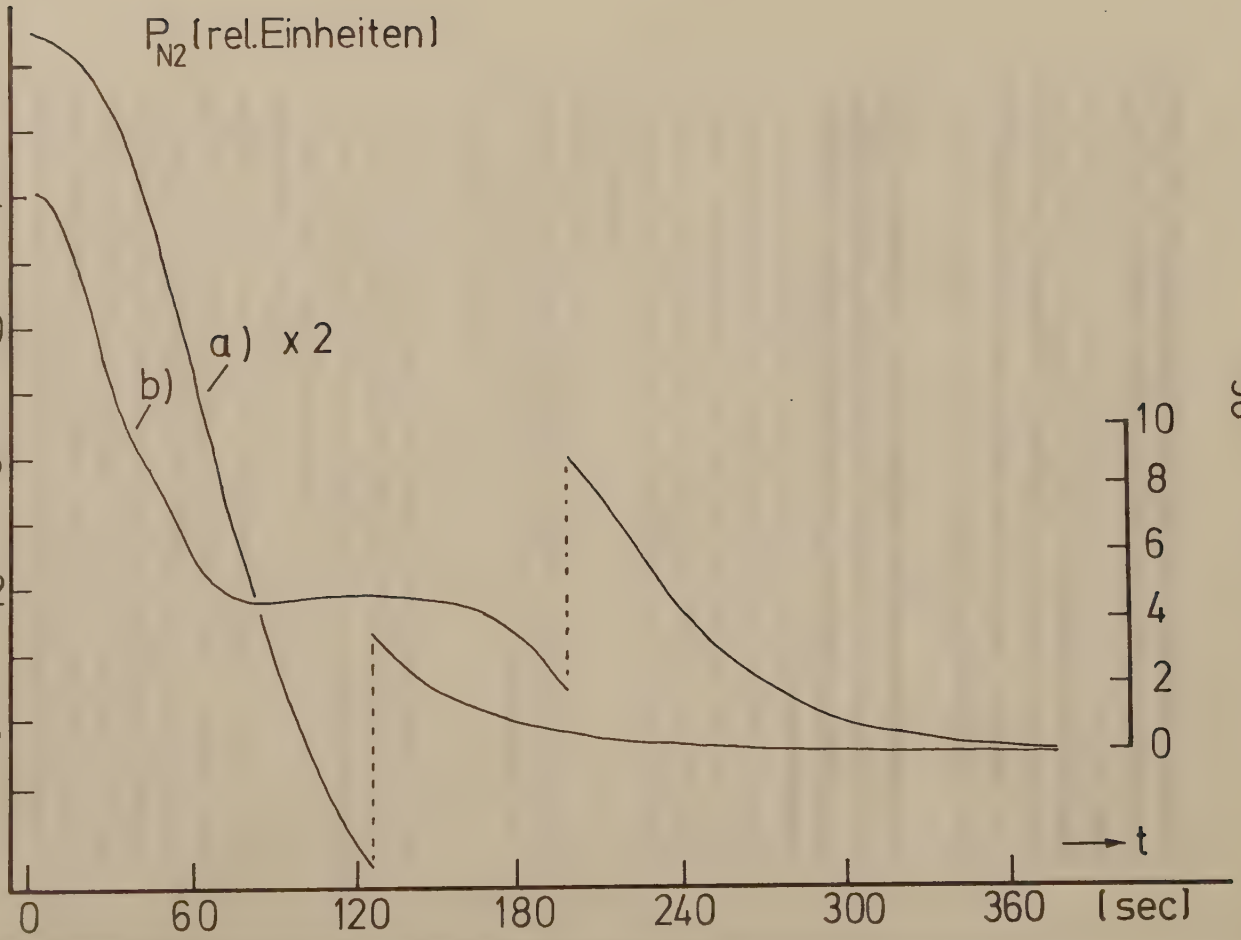


Abb. 5.19 Zeitlicher Verlauf des epsilon - Nitridzerfalls bei 1000 K

5.7.3 Diffusionskontrollierter Zerfall von Eisennitrid

Nachdem bei hochnitrierten Proben bei niederen Temperaturen eine Zerfallsreaktion nullter Ordnung festgestellt werden konnte, bei nieder nitrierten Proben andererseits mittels TDS eine Oberflächen - Reaktion als bestimmend gefunden wird, galt es nun noch hochnitrierte Proben bei höheren Temperaturen zu untersuchen.
Dazu wurden 2 Proben untersucht, die jeweils bei 1 Torr bei 870 K mit den gleichen Dosen nitriert worden waren, bei denen also eine makroskopische epsilon - Schicht vorlag. Die Proben wurden auf 1000 K hochgeheizt und der Zeitverlauf des p_{N_2} mit dem Massenspektrometer verfolgt (während diese Temperatur konstant blieb).
Das Ergebnis zeigt die Abb. 5.19 .
Die Probe b) wurde schneller hochgeheizt als a) , so daß sie am Startpunkt noch mehr Stickstoff enthielt.
Der Druck enthält jedoch (da ja ständig gepumpt wird) nur indirekt eine Information über den Zerfallsprozeß selbst, die eigentliche Information steckt in der zum jeweiligen Zeitpunkt entgasten Menge Stickstoff.
In Abb. 5.20 ist deshalb n_t (n_t = Anzahl der zum Zeitpunkt t im Volumen noch vorhandenen N - Atome = $n_{\text{total entgast}} - n_{\text{Zeitp. t entgast}}$) gegen t aufgetragen. Das Druckplateau der Kurve b) in Abb. 5.19 verwandelt sich so in einen linearen Bereich in Abb. 5.20 dh, die Entgasungsgeschwindigkeit ist in diesem Bereich konstant. Betrachtet man nun die entgaste Gesamtatomzahl, so kommt man umgerechnet auf die Gesamtmasse der Probe auf einen Gehalt von ca 7.5 At % N für b) zum Beginn der Kurve. Andererseits ist a) nichts anderes als der nach links verschobene Teil von Kurve b) . Betrachtet man das Phasendiagramm (Abb. 5.9), so sieht man, daß bei 7.5 At % N und 1000 K nur die gamma - Phase (≠ gamma ') stabil ist. Aufgrund der hohen Temperatur und der doch relativ langen Hochheizzeit von ca 300 sec , muß der Abbau der ursprünglichen epsilon - Schicht bzw ihre Umwandlung in gamma ' und alpha, soweit ursprünglich bei Raumtemperatur noch vorhanden, angenommen werden. Das würde heißen, der Anfangsbereich der Kurve b) beschreibt den Zerfall des reinen gamma - Fe, der lineare Bereich entspricht dem beginnenden Zusammenbruch des gamma - Fe in der Randschicht und dessen Umwandlung in alpha - Fe, und der

untere Teil beschreibt die Entgasung durch die alpha - Randschicht aus dem gamma - Volumen, das sich dabei natürlich sukzessive in alpha - Fe verwandelt. Um zu kontrollieren, ob es sich bei der Reaktion um einen Prozeß handelt, bei dem die Geschwindigkeit von der Konzentration abhängt oder ob es sich um eine diffusionskontrollierte Reaktion handelt, bei der der Konzentrationsgradient eingeht, wurde zunächst eine Auswertung durchgeführt, bei der die Konzentration unmittelbar eingeht. Dafür gilt

$$- dc / dt = k \cdot c^n$$

mit angenähert $- \Delta c / \Delta t = - dc / dt$ und bei äquidistanter Zeitnahme,

Δt war bei uns konstant 10 sec , folgt

$$\ln \Delta c = \text{const.} + n \cdot \ln \bar{c}_t$$

wobei Δc die Konzentrationsänderung während Δt ist und $\bar{c}_t$, die durchschnittliche während Δt noch vorhandene Konzentration, also
$\bar{c}_t = c_i - \bar{c}_{t \text{ entgast}}$.
Damit folgt auch

$$\ln \Delta n_t = \text{const.} + n \cdot \ln (n_i - \bar{n}_t)$$

Dh bei einer Auftragung sollte sich eine Gerade ergeben, deren Steigung die Reaktionsordnung gibt.
Abb. 5.21 zeigt nun die Auftragung von $\ln \Delta n_t$ gegen $\ln (n_i - \bar{n}_t)$. Das Bild legt nahe, daß es sich um einen diffusionskontrollierten Prozeß handeln sollte.

Die Auswertung als Diffusionsprozeß erfolgte nach einem in der Literatur (138 , 139 , 142 , 148 , 149 , 144) diskutierten und auch auf N / Fe bereits angewandten Verfahren (zu den allgemeinen Grundlagen s. a. (145 , 146 , 147)).
Man setzt voraus, daß bei $t = 0$ die Anfangskonzentration c_i gleichmäßig übers Volumen verteilt ist, und im Gleichgewicht mit einem be-

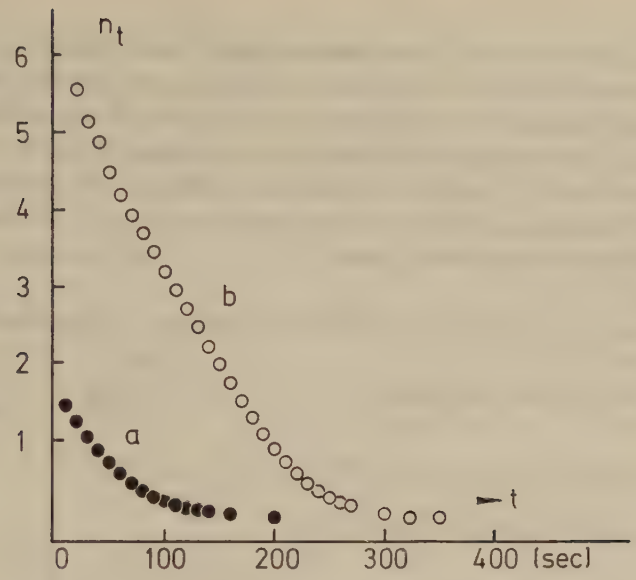


Abb. 5.20 Abnahme des Stickstoffgehalts mit der Zerfallsdauer

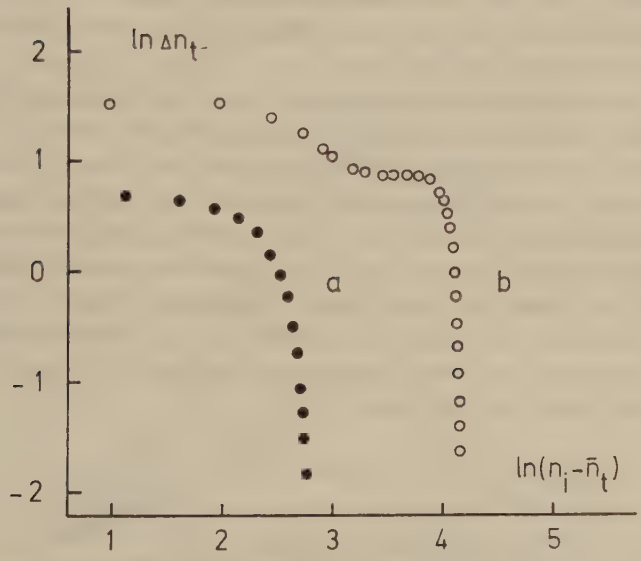


Abb. 5.21 Überprüfung auf "normale" Zerfallsreaktion n. Ordnung

stimmten konstanten Druck in der Gasphase steht. Ändert man nun den Druck, so stellt sich eine neue Endkonzentration c_e ein, die dem neuen Gleichgewicht entspricht.(Es ist dabei gleich, ob man zB erst abkühlt, dann abpumpt, und eventuell bei neuem Druck und Temperatur die Einstellung des neuen c_e verfolgt, da immer die Diffusion,also auch bei der neuen Temperatur,geschwindigkeitsbestimmend sein soll) . Für die Grenzfläche soll gelten für t größer 0 $c_{OF} = c_e$ (s. dazu auch Abb. 5.22).
Es gilt dann aus der allgemeinen Diffusionsgleichung (1) abgeleitet (2)

(1) $dc / dt = - D \cdot \mathrm{div\ grad}\ c$

(2) $$(\bar{c}_t - c_e) / (c_i - c_e) = 8/\pi^2 \cdot \sum_{\nu=0}^{\nu=\infty} (2\nu + 1)^{-2} \cdot \exp[- (2\nu + 1)^2 \cdot \pi^2 D\, t / a^2]$$

$$\approx 8/\pi^2 \cdot \exp[- (t / \tau)]$$

Für größere t gilt der letzte Näherungsausdruck, wobei $\tau = a^2 / (\pi^2 \cdot D)$ eine Abklingzeit ist, a^2 ist die Oberfläche und D der Diffusionskoeffizient. Beim Auftrag von $\ln (\bar{c}_t - c_e) / (c_i - c_e)$ gegen t sollte sich bei einem diffusionskontrollierten Prozeß also eine Gerade ergeben, in deren Steigung der Diffusionskoeffizient steckt.
Speziell für unsere Messung trifft nicht zu, daß der Druck konstant gehalten wird, es wird ja gerade der Druckabfall mit der Zeit gemessen. Jedoch ist der Druck in Relation zur Konzentration im Festkörper immer sehr klein, darüberhinaus ist die Zerfallsreaktion bei diesem Druck und dieser Temperatur ohnehin irreversibel. Setzen wir nun analog (114) $c_e = 0$, was nur annähernd gilt, da in Wirklichkeit die Konzentration noch in der Größenordnung der alpha - Sättigung liegt (s.o. unter 5.4), so folgt:

(3) $\ln n_t / n_i = - t / \tau + \mathrm{const.}$

Abb. 5.23 zeigt den entsprechenden Auftrag.
Es besteht noch die Schwierigkeit, daß nach (148) die Auftragungen

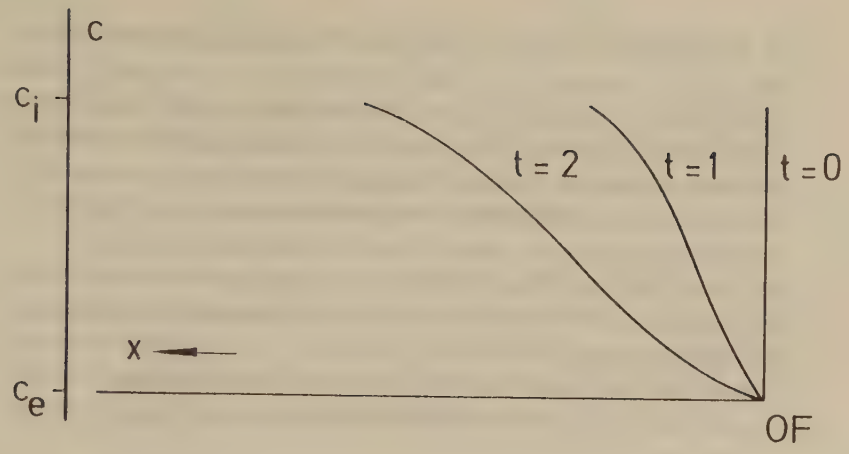


Abb. 5.22 Illustration zur Diffusionsgleichung (2)

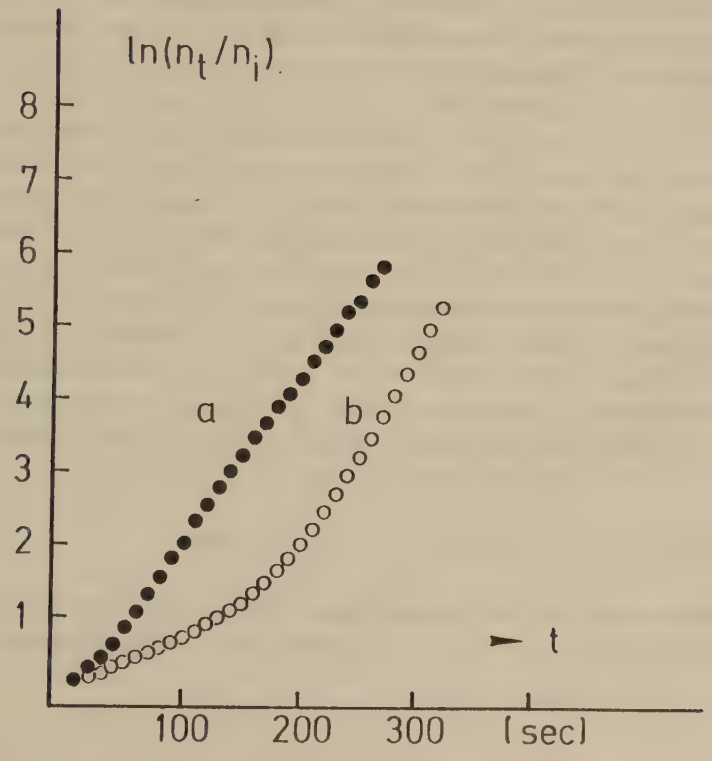


Abb. 5.23 Auswertung als diffusionskontrollierter Prozeß

$\ln n_t/n_i$ gegen t erst ab $t \geq 0.5\,\tau$ Geraden ergeben sollten (erst dann gilt die Näherung), und daß die Geraden nicht durch den 0 - Punkt gehen dürfen, falls sie Diffusionsprozesse beschreiben. Beides scheint nicht der Fall zu sein. Jedoch ist bei den aufgetragenen t - Werten der Ursprung der 0 - Punkt der Messung und nicht der Reaktion. Da aufgrund der experimentellen Vorgehensweise erst zum Startpunkt der Messung aufgeheizt werden mußte, war die Probe schon ca 60 - 80 sec auf der ungefähren Meßtemperatur, bevor gemessen wurde. Da nun die ermittelten τ - Werte zwischen 50 - 150 sec betragen, erscheint das Ergebnis durchaus sinnvoll.
Zusammen mit der Auswertung Abb. 5.21 kann nun geschlossen werden, daß es sich um einen Diffusionsprozeß handelt.

Während a) aus einer Geraden besteht, setzt sich b) aus zwei Geradenstücken zusammen, der nichtlineare Bereich entspricht dem Gebiet des beginnenden gamma - Phasenabbaus. Berechnet man nach den Literaturangaben den Diffusionskoeffizienten (140 , 141) , so folgt für 920 K für D in gamma - Fe $D = 2 \times 10^{-10}$, für alpha - Fe $D = 2 \times 10^{-7}$ cm^2 / sec . Allerdings wurden diese Untersuchungen bei ca 60 x kleineren N- Konzentrationen gemacht und es gibt viele Beispiele für drastische Abhängigkeiten D von c . Die hier gefundenen Diffusionskoeffizienten sind jedenfalls mit 8×10^{-4} (für Beginn von b)) und mit 2×10^{-3} für die beiden anderen Geraden viel zu groß. Selbst wenn man noch berücksichtigt, daß sich die Annahme $c_e = 0$ in Richtung zu großes D auswirkt, bleibt noch eine Differenz von mindestens 10^2. Wie oben schon ausgeführt, ist jedoch dem Diffusionsprozeß eine Phasenumwandlung überlagert. Deshalb mißt man nicht den richtigen Diffusionskoeffizienten D, sondern einen modifizierten Koeffizienten $D' = k \cdot D$. Dh Gleichung (3) lautet in Wirklichkeit

$$(3') \quad \ln n_t / n_i = - k \cdot (t / \tau) + \text{konst.}$$

Dies und die sehr viel höheren Konzentrationen erklärt den im Vergleich zur Literatur (140 , 141) zu grossem Diffusionskoeffizienten.

Zusammenfassend läßt sich über den Mechanismus des Nitridzerfalls sagen:
Bei nieder nitrierten Proben (bis 5×10^{-4} Torr NH_3 , $T < 700$ K) hat die Reaktion wie bei den Untersuchungen mit N_2 an den Einkristallflächen auch, den Charakter einer Oberflächenreaktion, wenn auch im 5×10^{-4} Torr - Bereich schon deutlich Volumendiffusion hereinspielt.

Bei höher nitrierten Proben (1 Torr, 670 K - 870 K) trägt bei niederen Zerfallstemperaturen die Reaktion anfänglich den Charakter einer homogenen Reaktion 0. Ordnung (ε - Nitridzerfall), um dann bei hohen Temperaturen als Diffusionsreaktion aufzutreten, die zusätzlich noch von Phasenumwandlungsreaktionen überlagert wird.

5.8 Eisennitrid als Korrosionsschutz

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß an nitrierten Eisen-Oberflächen die Nitride schichtweise ausgebildet werden, so zB epsilon - Nitrid auf Fe_4N und gesättigtem alpha - Eisen. Dieses Schichtenmodell konnte bei den durchgeführten Experimenten, bis in die Größenordnung von wenigen Atomlagen verfolgt und bestätigt werden. Somit konnte das in der Metallkunde im Rahmen von Untersuchungen zur Ammoniak - Nitrierhärtung von Eisen und Stählen aufgestellte Modell (135 - 137) , das aufgrund der relativ unscharfen Nachweismethoden noch ziemlich hypothetischen Charakter hatte, bis in den Mikrobereich hinein zum ersten Mal experimentell bestätigt werden.

Diese Nitridschichten spielen jedoch nicht nur industriell eine wichtige Rolle aufgrund der Erhöhung der Oberflächenhärte ohne Verlust der Volumeneigenschaften, sondern sie hemmen bekanntermaßen auch die Oxidation durch Sauerstoff und Wasser. Im Gegensatz zu den modernen Untersuchungen von Russo und Kaplow (172) , die meinen, dies als reinen Oberflächeneffekt erklären zu können, beweisen eigentlich schon die herkömmlichen Nachweismethoden auf Nitridphasen das Gegenteil. Bei Schliffen von Eisenproben werden durch Tempern ab bereits ca 420 K Anlauffarben erzielt, die zum Nitridnachweis verwendet werden (137) . Dies weist darauf hin, daß die Oberfläche von Eisennitriden bei 420 K bereits einige Atomlagen tief vom Luftsauerstoff oxidiert wird.

Es wurden nun dazu Experimente an Eisenproben durchgeführt, die ca 10 Atomlagen dicke Fe_4N - Schichten an der Oberfläche aufwiesen. Bei einem p_{O_2} im 10^{-6} Torr - Bereich wurden sie bei Temperaturen bis 570 K behandelt. Es zeigte sich zB, daß bei 5×10^{-6} Torr und Raumtemperatur nach 30 min ein v_O - Wert von 1.2 mit AES resultiert, dies entspricht schon beginnender Oxidation über die normale Chemisorption hinaus (s. Abschnitt 4). Der v_N - Wert dagegen war auf 0 gesunken, der Sauerstoff hatte offenbar den Stickstoff ins Volumen verdrängt und die Oberfläche oxidiert. Anschließendes Aufheizen auf 1200 K erbrachte keinerlei Stickstoffentwicklung. Die Oberfläche ist durch den

Sauerstoff anscheinend für den Stickstoffdurchtritt passiviert.

Der Anti - Korrosionseffekt ist also kein Oberflächeneffekt im strengen Sinne, da das OF -Nitrid gegen Sauerstoff nicht stabil ist, sondern beruht auf der Wirkung der Volumennitride Fe_4N bzw epsilon - Nitrid.

5.9 Zusammenfassung

Am polykristallinen Eisenmaterial können, obwohl mit NH_3 höher nitriert, mittels TDS den (111) - , (100) - und (110) - OF-Nitriden entsprechende Zustände isoliert werden.

Am polykristallinen Material findet sich auch eine Rekonstruktion unter Einfluß von OF-Nitrid in Richtung der Fe - (111) - Fläche, die jedoch metastabil ist.

Was man mit TDS sieht, ist der Zerfall des OF - Nitrids als besonderer Fall des Fe_4N - Zerfalls.

Es gibt eine Kontinuität in der Ausbildung von Nitriden an Eisen. Beginnend mit OF - Nitriden schreitet die Nitrierung schichtweise über gamma' - Nitrid bis zum epsilon - Nitrid fort.

Das gefundene Schichtenmodell bestätigt das in der Metallkunde zur Nitrierhärtung von Eisen und Stählen aufgestellte Modell, das bislang noch nicht mit Sicherheit experimentell bestätigt worden war. Darüberhinaus zeigte sich, daß der Korrosionsschutz,durch Nitrierung von Eisen mit Ammoniak, nicht auf der Wirkung des OF -Nitrids, sondern einwandfrei auf der Schutzwirkung der Volumennitride beruht.

6. Untersuchungen zum Mechanismus der katalytischen Ammoniaksynthese

6.1 Einführung

Um den Mechanismus der Ammoniaksynthese aufzuklären, mußte zunächst mit den zu Verfügung stehenden experimentellen Möglichkeiten die Ammoniaksynthese an reinem Eisen realisiert werden, und sodann durch Variation von Druck, Gasgemischzusammensetzung und Temperatur weiter untersucht werden. Die Besonderheit dieser Untersuchungen bestand in der Möglichkeit der Oberflächenuntersuchung mit AES und der Gasphasenanalyse mittels Massenspektrometrie. Mit der Versuchsapparatur konnte dabei bis zu einem Gesamtdruck von 600 Torr, also nahezu 1 atm gegangen werden. Die Pilotuntersuchungen zur Ammoniaksynthese wurden teilweise ebenfalls bei Atmosphärendruck durchgeführt (3 , 7) ebenso wie praktisch alle späteren Untersuchungen zur Aufklärung des Mechanismus (27 - 29 und 57 - 77) . Dabei ergaben sich keine eindeutigen Widersprüche zu den Hochdruckuntersuchungen bei der industriellen Synthese. Nach Nielsen (8) zeigten Messungen im Druckbereich zwischen 1 atm und 350 atm keine Änderung in der "conversion efficiency", was auf eine Gesamtdruckunabhängigkeit des Mechanismus schließen läßt. Andererseits ist bekannt, daß je nach den Reaktionsbedingungen (Gesamtdruck, Partialdruckverhältnis, Entfernung vom Gleichgewicht und Temperatur) verschiedenartige Geschwindigkeitsgleichungen gelten (2) . Dies muß sich jedoch nicht widersprechen. Im Detail soll dies noch in Abschnitt 7 anhand der eigenen Ergebnisse diskutiert werden.
Auf jeden Fall ermöglichen die vorliegenden Untersuchungen Rückschlüsse auf den Mechanismus im Normaldruckbereich.

6.2 Lage des Gleichgewichts unter den angewandten Versuchsbedingungen

Die Berechnung der Gleichgewichtsdrücke des Ammoniaks bei einem Gesamtdruck von 600 Torr und einem p_{H_2}/p_{N_2} - Verhältnis von 3 wurde mit der nachfolgenden Formel ermittelt. In Tabelle 6.1 sind sie zusammen

mit den gemessenen Daten aufgeführt. Die modernen K_p - Werte nach (1) dürften dabei besser sein als die nach (3) und wurden deshalb so weit wie möglich verwandt.

$$p_{NH_3} = p_{N_2}^{0.5} \cdot p_{H_2}^{1.5} \cdot K_p$$

$$= 0.202 \cdot K_p$$

T (K)	K_p (3)	K_p (1)	p_{NH_3} Glgw (Torr)	p_{NH_3} gemess. (Torr)
470	0.660	-	101.0	0.48 (110 h)
570	0.070	0.04010	6.2	1.20 (22 h)
720	0.021	0.00664	1.0	0.82 (72 h)

Tab. 6.1

Aus Tab. 6.1 geht hervor, daß bei unseren Untersuchungen an einem reinen Eisendraht aufgrund des relativ großen Reaktorvolumens (ca 15 l) und der relativ kleinen Katalysatoroberfläche (ca 8 cm^2) die Gleichgewichtseinstellung so lange dauert, daß sie nur bei 720 K nach 72 h mit 80 % annähernd erreicht ist. Bei den tieferen Temperaturen erfolgt die vollständige Gleichgewichtseinstellung zu langsam. Die Daten zeigen nichtsdestoweniger, daß die verwendeten AES - reinen Eisenoberflächen katalytisch wirken. Darüberhinaus zeigte sich, daß wir unter den angewandten Versuchsbedingungen immer relativ weit vom Gleichgewicht der Reaktion entfernt sein werden. Dies ist auch erwünscht, geht es doch um das Studium der Vorwärtsreaktion. Die Rückreaktion wurde bereits im Kapitel über Ammoniakzerfall und Adsorption diskutiert (s. Abschnitt 3).

6.3 Die stationäre Stickstoffoberflächenkonzentration im stöchiometrischen Stickstoff - Wasserstoff - Gemisch bei verschiedenen Temperaturen

Eine reine (111) - Einkristalloberfläche wurde bei verschiedenen Temperaturen einem stöchiometrischen (= 3 : 1) Wasserstoff - Stickstoff-Gemisch bei einem Gesamtdruck von 600 Torr für jeweils 1 h ausgesetzt.

T	470	580	720	(K)
y_N	0.006	0.110	0.250	
n_N	4.01	73.60	167.00	$\times 10^{12}$ (Atome/cm^2)
Θ_N	0.006	0.105	0.240	

Tab. 6.2

Bei allen drei Versuchen wurde vor dem Abpumpen das gebildete Ammoniak mittels einer Kryopumpe und flüssigem Stickstoff ausgefroren, um den Zerfall des Ammoniaks, das wesentlich schlechter gepumpt wird als Wasserstoff und Stickstoff, zu verhindern. So ist ausgeschlossen, daß auf diese Weise zu hohe Stickstoffkonzentrationen vorgetäuscht werden. Die Tab. 6.2 zeigt , daß sich im Reaktionsgemisch sehr wenig Stickstoff an der Katalysatoroberfläche befindet. Besonders der Versuch bei 470 K, der über 64 h, ausgehend von einem Θ_N von 0.06, durchgeführt wurde und zu einer 10 mal kleineren Oberflächenbedeckung führte, illustriert dies deutlich. Da bei dieser Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit noch sehr klein ist, und deshalb weder die technische Synthese noch die in der Literatur referierten Untersuchungen in diesem Bereich durchgeführt wird bzw wurden, wurden auch noch Versuche bei höheren Temperaturen durchgeführt. Die weiteren Untersuchungen wurden schließlich bei 580 K durchgeführt (s. Abschnitt 6.7 und 6.8). Diese Temperatur liegt einerseits im technisch angewandten Bereich, andererseits noch tief genug um Stickstoffdesorption auszuschließen, was die kinetischen Betrachtungen erheblich vereinfacht.
Für die erhöhte Stickstoffkonzentration an der Oberfläche bei 580 K

und 720 K gegenüber 470 K kann es mehrere Ursachen geben. Es kann Folge von Volumeneffekten sein oder von der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenreaktion selbst abhängen. Zu jeder Stickstoffkonzentration im Volumen wird sich eine bestimmte temperaturabhängige Gleichgewichtsoberflächenkonzentration einstellen , was sich natürlich mit Gasphasen - Oberflächenreaktionen überlagern kann. Wird ein Experiment von einer praktisch stickstofffreien Probe aus gestartet, so löst sich zunächst während der Reaktionszeit Stickstoff im Volumen. Die gelöste Menge hängt von Lösungsgleichgewicht und -geschwindigkeit ab. Bei höheren Temperaturen kann sich mehr und schneller Stickstoff im Volumen lösen. Ist nun im Reaktionsgemisch vom Gasphasen - Oberflächengleichgewicht her weniger Stickstoff an der Oberfläche stabil, als vom Volumen - Oberflächen - Gleichgewicht aufgrund des gelösten Stickstoffs, so kann nach dem Abpumpen Stickstoff an die Oberfläche diffundieren und dort bei Überprüfung mit AES eine größere Stickstoff - Konzentration vortäuschen, als es der stationären Konzentration im Reaktionsgemisch entspricht. Wie stark sich die Volumeneffekte bemerkbar machen können, hängt jedoch von der stationären Oberflächenkonzentration im Reaktionsgemisch selbst ab. Wenn $\Theta_{N\ stat}$ von v_{adN} und v_x (der Weiterreaktion mit Wasserstoff) abhängt, so wird die Temperaturabhängigkeit dieser beiden Größen direkt bestimmen, wie groß $\Theta_{N\ stat}$ bei einer bestimmten Temperatur ist, und indirekt auch noch $\Theta_{gemess.}$ durch das Volumen beeinflussen. Eine genauere Abschätzung der Volumeneffekte bei 580 K findet sich weiter unten unter Punkt 6.6 . Allgemein ist festzuhalten, daß Überlagerungen beider Effekte eine Rolle spielen sollte, letzlich also zu große N - Bedeckungen gemessen werden. In allen drei Fällen liegt jedenfalls der gemessene Θ_N - Wert (obwohl zu groß) immer noch weit unter dem mit reinem Stickstoff unter sonst gleichen Bedingungen erreichbaren Θ_N - Wert. Dies würde heißen, daß im stöchiometrischen Gemisch bei 1 atm Gesamtdruck die Stickstoffadsorption der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Ammoniaksysnthese ist. Dagegen könnte eingewandt werden, die Stickstoffkonzentration sei nur deshalb nicht in der Grösse der Sättigungskonzentration, weil nach dem Abpumpen noch eine zu große Menge Stickstoff ins noch zu wenig abgesättigte Volumen abgezogen würde, also ein umgekehrter (im Vergleich zu oben) Volumeneffekt

täusche die Stickstoffadsorption als geschwindigkeitsbestimmend vor. Abgesehen von der rechnerischen Abschätzung der Volumeneffekte, bot sich hierzu noch eine experimentelle Überprüfung an: Eine Probe wurde dazu 7 Tage bei 670 K und 1×10^{-2} Torr N_2 behandelt. Die an der Oberfläche nun doch erheblich mit Sauerstoff und Schwefel verunreinigte Probe wurde sodann kurz gesputtert und sodann bei 580 K getempert. Mit AES wurde Θ_N zu 0.53 bestimmt. Nun wurde die Probe wie bei den vorausgegangenen Versuchen 1 h bei 580 K dem stöchiometrischen Stickstoff - Wasserstoffgemisch von 600 Torr ausgesetzt. Nach Abpumpen ergab sich eine Verminderung von Θ_N um 33 % auf 0.31 . Da bei diesem Experiment die Volumeneffekte nur zu einem zu hohen Θ_N - Wert führen können, ist die Stickstoffdesorption als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei 580 K einwandfrei bewiesen.

Eine weitere Frage war, ob die Synthese eventuell an Eisennitrid und nicht an Eisen als der katalytisch wirksamen Oberfläche stattfindet. Der Befund, daß die Ammoniaksynthese an nitriertem Eisen besonders hohe Reaktionsraten ergebe, scheint darauf hinzuweisen (201) . Dagegen sprechen jedoch einige Argumente:

Als erstes kann die Ausbildung von komplettem Fe_4N aus thermodynamischen Gründen ausgeschlossen werden, p_{N_2} und das p_{NH_3} / p_{H_2} - Verhältnis sind unter allen Reaktionsbedingungen dazu immer zu klein (s. dazu auch (113)). Anders liegt der Fall mit dem OF - Nitrid. Da sich, beginnend bei kleinen Bedeckungen, an Fe (111), (110) und (100) alle Stickstoffstrukturen auf Eisen von der Struktur des Fe_4N ableiten lassen, ist es sicher richtig, allen bis auf $\Theta_N = 1$ chemisorbierten Stickstoff als "Oberflächennitrid" zu bezeichnen (113 , 105-107) . Die Ähnlichkeit mit dem Volumennitrid Fe_4N ist jedoch nur eine geometrische, energetisch handelt es sich um zwei völlig unterschiedliche Spezies. Es erhebt sich nun die Frage, ob aufgrund der vorliegenden Experimente an Fe (111) bei Normaldruck auf eine bestimmte OF - Nitridstruktur als die katalytisch besonders aktive geschlossen werden kann. Des weiteren ist die in der Literatur (95 , 101 - 103) erwähnte Möglichkeit von Rekonstruktionen in Richtung der katalytisch besonders aktiven (111) - Fläche unter Beteiligung des chemisorbierten Stickstoffs zu diskutieren.

Die erste Frage kann aufgrund der vorliegenden Experimente nicht di-

rekt beantwortet werden, jedoch läßt sie sich trotzdem aus zwei Gründen mit Sicherheit verneinen. Erstens liegen sowohl an Fe (111), der relativ seltensten der an polykristallinem Fe stabilen Oberflächen, wie auch an Fe (110), der relativ häufigsten Oberflächen - Orientierung, die Stickstoffatome jeweils in derselben Struktur vor entsprechend der (111) - Fläche des Fe_4N . Nun zeigt das vorliegende Experiment, daß die Stickstoffadsorption unter Normaldruck der bei der NH_3 - Synthese geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Da die Adsorptiongeschwindigkeit an Fe (111) ohnehin mindestens 10 mal schneller ist als an anderen Eisenflächen, kann daraus geschlossen werden, daß die Ausbildung bestimmter OF - Nitride für die NH_3 - Synthese an Eisen nicht ausschlaggebend ist. Zur zweiten Frage ist zu sagen, daß bei Untersuchungen zur Nitridbildung und zum -zerfall an Eisen (113) zwar festgestellt wurde, daß unter Einfluß einer mindestens 2 Lagen dicken OF - Nitrid - Schicht Rekonstruktion in Richtung einer metastabilen (111) - Oberfläche stattfindet (s. Abschnitt 5.1.2). Wie schnell die Rückbildung dieser metastabilen (111) - Flächen jedoch bei 580 K stattfindet, kann aus diesen Experimenten nicht geschlossen werden. Bei Temperaturen um 1000 K läuft sie jedenfalls in Sekundenbruchteilen ab. Davon abgesehen sind die stationären Stickstoffkonzentrationen unter Synthesebedingungen mit Sicherheit zu klein, um eine solche Rekonstruktion zu ermöglichen. Auch das Argument, die stationäre Stickstoffbelegung an der Oberfläche sei nur deshalb so gering, weil wir zu weit vom Gleichgewicht entfernt seien, ist bei genauer Betrachtung nicht stichhaltig. Es läuft darauf hinaus, daß das durch die Synthese gebildete Ammoniak an der Eisenoberfläche ja wieder zerfallen könne, und wenn schon nicht Volumenitrid so doch die maximale OF - Nitrid - Bedeckung ausbilden könne. Dies ist jedoch falsch. Betrachten wir die Reaktionsgleichungen:

$$0.5\ N_2\ (g) \xleftrightarrow{(1)} N\ (ad) + 1.5\ H\ (ad) \xleftrightarrow{(3)\ (4)\ (5)} NH_3\ (ad)$$

$$NH_3\ (ad) \xleftrightarrow{(6)} NH_3\ (g)$$

so folgt, daß mit Annäherung ans Gleichgewicht der Gesamtreaktion v_{-6} gegenüber v_{+6} nicht mehr vernachlässigbar ist, also auch die Adsorption

von NH_3 betrachtet werden muß. Readsorption von gebildetem Ammoniak heißt jedoch nicht auch Ammoniakzerfall an der Eisenoberfläche. Denn die Rückreaktion zu letztlich N (ad) ist durch die Oberflächengleichgewichte N (ad) + H (ad), NH (ad) + H (ad) und NH_2 (ad) + H (ad) "verboten". Wenn es also zu einer N - Zunahme an der Oberfläche kommt, dann durch NH_3 (ad) . N (ad) sollte, obwohl die Adsorption im Gleichgewicht nicht mehr geschwindigkeitsbestimmend, nicht wesentlich zunehmen, da die Oberfläche durch NH_x (ad) blockiert ist. Es sollte nicht wesentlich abnehmen, da die Weiterreaktion mit Wasserstoff letztlich durch NH_3 (ad) blockiert ist. Was letztlich ja nichts anderes heißt, als daß die Reaktion im Gleichgewicht zum Stillstand kommt. Wenn diese Überlegung richtig ist, wäre es für unsere Untersuchung eher zum Vorteil als zum Nachteil, daß sie in Gleichgewichtsferne arbeitet. Ein Experiment sollte nun noch diesen Schluß überprüfen. Dazu wurde eine nicht zu stickstoffarme Probe (Θ_N betrug nach Entgasen immerhin noch 0.07) 1h bei 580 K einem Gemisch von 450 Torr H_2 und 150 Torr N_2 sowie 6 Torr NH_3 ausgesetzt. Der Ammoniakdruck entspricht hierbei dem Gleichgewichtsdruck bei dieser Temperatur und Zusammensetzung. Derselbe Ammoniakdruck würde ohne den Wasserstoff, bei sonst gleichen Bedingungen eine viele Schichten dicke Fe_4N - Bildung bewirken. Vor dem Abpumpen wurde nun das NH_3 mittels der Kryopumpe ausgefroren, wobei deren Kapazität für die sehr hohe NH_3 - Menge allerdings nicht voll ausreichte. So wundert es nicht, daß der gefundene Θ_N - Wert mit 0.27 zwar größer ist als der Wert der Messung bei Gleichgewichtsferne ist (0.105). Dort machte allerdings auch der nachträgliche Zerfall des NH_3 beim Abpumpen keine Schwierigkeiten. Der Wert ist jedoch so deutlich kleiner als 1 , daß geschlossen werden kann, daß es für unsere Untersuchungen offenbar nicht entscheidend ist, ob sie in Gleichgewichts - Nähe oder - Ferne durchgeführt werden. Rekonstruktion der Oberfläche in Richtung der Fe (111) - Fläche ist aus denselben Gründen unter Synthesebedingungen mit ziemlicher Sicherheit auszuschließen. Eine mögliche Angleichung der verschiedenen anderen Eisenflächen an die (111) - Fläche scheint daher unter industriellen Bedingungen eher auf die Kaliumpromotion zurückzuführen zu sein (126),als auf Rekonstruktionseffekte. Boudart et al (101 - 103) sowie Brill et al (33 , 34) fanden zwar ein-

deutig Effekte in Richtung (111) - Rekonstruktion, jedoch nur bei Vor (!) behandlung der Katalysatoren (Aufnitrierung mit NH_3 und anschließende Denitrierung in N_2 / H_2), also unter Bedingungen, die gerade nicht den NH_3 - Synthesebedingungen entsprechen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei 580 K unter Normaldruck im stöchiometrischen Reaktionsgemisch die Stickstoffadsorption an der Fe - (111) - Fläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, dabei spielt die Entfernung vom Gleichgewicht offenbar keine wesentliche Rolle. Es gibt für reine Eisenkatalysatoren keinen zwingenden Grund, warum dieses Ergebnis nicht auch auf andere Flächen und polykristallines Eisen übertragen werden könnte. Eine besondere Strukturabhängigkeit der katalytischen Ammoniaksynthese, die über das von Ertl, Weiss et al bereits festgestellte hinausgeht (105 - 107), also daß der Stickstoff in der NH_3 - Synthese immer als OF - Nitrid reagiert, konnte mit den durchgeführten Untersuchungen nicht gefunden werden.

6.4 Versuche zur Reduktion nitrierter Oberflächen und zur direkten Bestimmung von Reaktionsumsätzen.

Es wurden zunächst reine Proben bis ca $\Theta_N = 0.5$ nitriert und sodann bei verschiedenen Wasserstoffdrücken und Temperaturen behandelt. Die Stickstoffoberflächenkonzentration wurde anschließend nach dem Abpumpen mit AES untersucht. Abb. 6.1 zeigt die Variation der N - OF - Konzentration n_N in Abhängigkeit von der Reaktionszeit t für verschiedene Temperaturen und konstanten Wasserstoffdruck (p_{H_2} = 45 Torr). Abb. 6.2 zeigt die Abreaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck für verschiedene Bedeckungsgrade. Es zeigt sich, daß die Abreaktionsgeschwindigkeiten, die so ermittelt wurden, um den Faktor 10^3 - 10^6 im Vergleich zur Stickstoffadsorptionsgeschwindigkeit zu klein sind (s. Abschnitt 6.5.2). Dies erklärt sich aus der Nachdiffusionvon Stickstoff aus dem Volumen, die zu einer viel zu langsamen Verarmung der Oberfläche an Stickstoff führt, als es der Abreaktion einer Monoschicht entsprechen würde. Experimente mit wesentlich

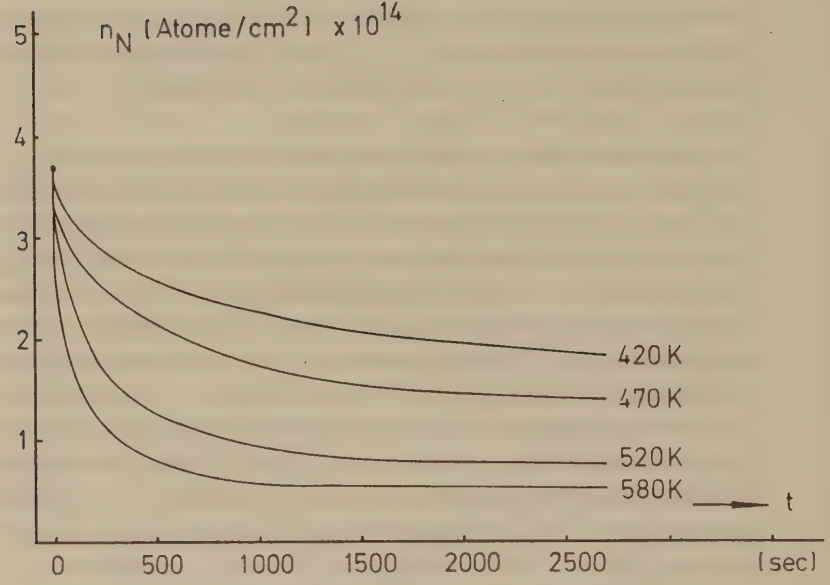


Abb. 6.1 Denitrierung mit 45 Torr Wasserstoff

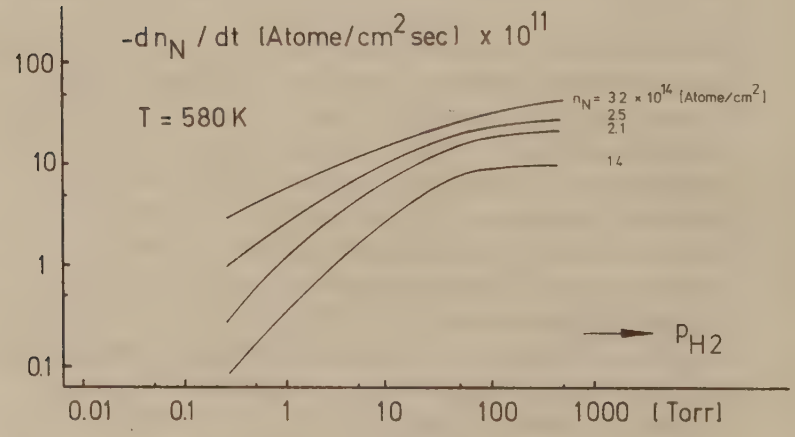


Abb. 6.2 Abhängigkeit der Denitrierungsgeschwindigkeit vom Wasserstoffdruck

niedriger nitrierten, also auch im Volumen stickstoffärmeren Proben erbrachten kein reproduzierbares Ergebniss. Einerseits zeigt dann die Stickstoff - OF - Konzentration eine zu geringe Stabilität gegen das Volumen, andererseits ist die Reproduzierbarkeit des Gaseinlasses und des Hochheizens zu gering bzw die Hochheizzeit gegen die Meßzeit zu gering. Da zB bei 580 K und 15 Torr p_{N_2} ein $v_{ad\ N}$ von ca 10^{16} Atome / cm^2 sec resultiert, unter diesen Bedingungen $v_{ad\ N}$ aber geschwindigkeitsbestimmend ist (also Θ_N klein ist), sollte bei $\Theta_N \approx 0.5$ eine wesentlich größere Denitrierungsgeschwindigkeit mit dem entsprechenden p_{H_2} von 45 Torr resultieren. Dh von unseren Meßbedingungen her sind wir prinzipiell nicht in der Lage, Reaktionszeiten von 1/100 sec oder kleiner zu erfassen. Messungen bei tieferen p_{H_2} verschlechtern dagegen das Verhältnis der Abreaktionsgeschwindigkeit zur Volumendiffusionsgeschwindigkeit. Stattdessen müßten wohl Verfahren vorgeschlagen werden, die auch bei relativ hohen Drükken im Synthesegasgemisch, also direkt während der Reaktion, Oberflächenuntersuchungen zulassen. Denkbar wäre zB die Austrittsarbeitsmessung nach Kontaktpotentialmethode für diesen Zweck zu entwickeln. Beginnend mit niederen Drücken und reinen Komponenten bis hin zu hohen Drücken und Reaktionsmischungen könnten dann eventuell Aussagen über die Oberflächen - Zusammensetzungen gemacht werden. Auch der Einsatz von IR - Messungen wäre vermutlich eine sinnvolle Möglichkeit.

Ebenfalls wenig erfolgreich waren auch Versuche zur direkten Umsatzmessung. Der zeitliche Verlauf der NH_3 - Bildung im abgeschlossenen System (einem Rührkesselreaktor) in Abhängigkeit von der Temperatur und Gemischzusammensetzung liesse prinzipiell durchaus Schlüsse auf Kinetik und Aktivierungsenergien zu. Das Verhältnis der maximal einsetzbaren Katalysatoroberfläche zum Reaktorvolumen bedingte eine relativ kleine Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu den relativ großen Meßfehlern durch die Massenspektrometeranordnung. Adsorptions - Desorptions - Effekte im Blendensystem, sowie Sekundärreaktionen am Massenspektrometerkopf selbst ermöglichten keine reproduzierbaren Messungen während Meßzeiten von praktikabler Dauer. Ein verbessertes, chemisch inertes Blendensystem und ein chemisch inerter Massenspektrometerkopf (beides wäre durch Vergolden zu erreichen, eventuell in Ver-

bindung mit einer zusätzlichen Pumpstufe) würden jedoch prinzipiell auch solche Messungen erlauben, ausgehend vom UHV bis in den Normaldruckbereich.

6.5 Die stationäre Stickstoffkonzentration an der Katalysatoroberfläche unter Reaktionsbedingungen

6.5.1 Experimentelles

Es stellt sich nunmehr die Frage, wie die stationäre Stickstoffoberflächenkonzentration bei konstantem p_{N_2} vom Wasserstoffdruck abhängt. Dazu wurden die entgaste und an der Oberfläche AES - reine Fe - (111) - Probe bei 580 K jeweils 150 Torr Stickstoff und unterschiedlichen Wasserstoffdrücken für jeweils 1 h ausgesetzt. Während der Reaktion wurden beständig Wasser und Ammoniak mit der Kryopumpe ausgefroren. Für Wasser erschien dies ratsam, um jegliche Oxidation der Oberfläche zu verhindern, wozu ein Wassergehalt < 1 ppm ausreichen würde. Das Ammoniak wurde ausgefroren, um eine Zerfallsreaktion beim Abpumpen auszuschließen. Also auch diese Messungen erfolgten weit vom Gleichgewicht der Gesamtreaktion. Wie schon unter Punkt 6.3 erwähnt, ist dies nur von Vorteil für die Klärung des Mechanismus. Mit AES wurde dann jeweils nach dem Abpumpen die Stickstoffbedeckung bestimmt, woraus sich die Variation von Θ_N bzw n_N mit dem Wasserstoffdruck ergibt.

Zunächst sollen alle diejenigen Größen, von denen $\Theta_{N\ stat}$ abhängt, möglichst genau abgeschätzt werden. Es handelt sich dabei um die Adsorptionsgeschwindigkeit des Stickstoffs $v_{ad\ N}$, die des Wasserstoffs $v_{ad\ H}$ und die Gleichgewichts - Wasserstoffbedeckungen, sowie um den Einfluß der Volumeneffekte, der durch Gleichgewicht und Geschwindigkeit der Segragation bestimmt ist.

6.5.2 Abschätzung der Adsorptionsgeschwindigkeit des Stickstoffs

Für die Adsorptionsgeschwindigkeit gilt allgemein folgende Beziehung:

$$(1)\quad v_{ad} = s' \cdot (p/(2\pi\, m\, k\, T)^{0.5}) \cdot f(\theta) \cdot \exp(-E^{+}_{ad}(\theta)/RT)$$

diese Gleichung gibt die Adsorptionsgeschwindigkeit in Atomen / cm^2 sec, s' ist der Kondensationseffizient, f (θ) gibt an, wie die Anzahl der freien bzw schon belegten OF - Plätze eingeht, E^{+}_{ad} ist die Aktivierungsenergie der Adsorption und ist selbst bedeckungsabhängig, der Term $(2\pi m\ k\ T)^{-0.5}$ verwandelt den Druck in eine Flächenstoßhäufigkeit.
Führt man nun den Haftkoeffizienten s ein

$$(2)\quad s = s' \cdot f(\theta) \cdot \exp(-E^{+}_{ad}(\theta) / RT)$$

so vereinfacht sich (1) zu (3) :

$$(3)\quad v_{ad\,N} = s \cdot p/(2\pi M\, R\, T)^{0.5} = dn_N/dt$$

Es ergibt sich daraus, daß s unmittelbar aus der Steigung der Variation der Oberflächenkonzentration mit der Dosis bestimmt werden kann. Entsprechende Messungen für N/Fe (111) wurden von Weiss et al durchgeführt (106) und so konnten diese s - Werte von $v_{ad\,N}$ bei 150 Torr verwendet werden.

Für 150 Torr N_2 und T 580 K ergibt sich aus Gl. (3):

$$(4)\quad v_{ad\,N} = s \cdot 5.81 \cdot 10^{22}\ \text{(Atome / cm}^2\text{ sec)}$$

Das Ergebnis der Berechnungen unter Benutzung bekannter s - Werte ist in abb. 6.3 dargestellt. Die Adsorptionsgeschwindigkeit des Stickstoffs an Eisen ist relativ klein, da s_0 , der Anfangshaftkoeffizient für $\theta_N = 0$, mit ca 4×10^{-6} sehr klein ist.

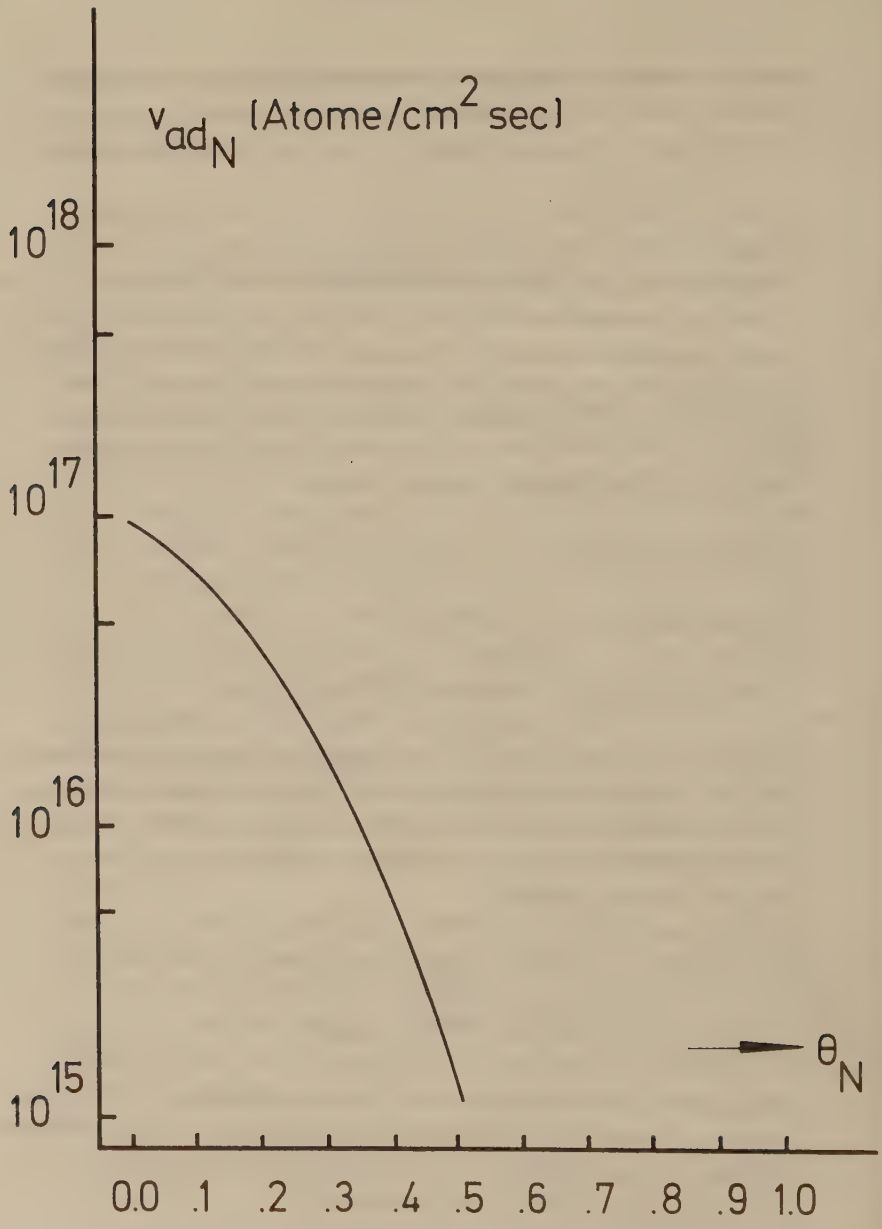


Abb. 6.3 Stickstoffadsorptionsgeschwindigkeit an Fe (111) bei 150 Torr

6.5.3 Abschätzung von Adsorptionsgeschwindigkeit und Bedeckungsgrad des Wasserstoffs

Hierzu mußten Messungen verwendet werden, die Weis et al an Fe (100) durchführten (108). Die Fe (111) - und (100) - Flächen wurden zwar auch untersucht, jedoch ergaben sich hier keine LEED - Strukturen, die zur absoluten Normierung der Oberflächenbedeckung hätten verwendet werden können.

Mit $s = s_0 \cdot (1 - \Theta_H)^2$, was hier exakt befolgt wurde, und $s_0 = 0.16$ sowie $E_{ad}^{+} = 0$, folgt ohne zu großen Fehler auch für die (111) - Fläche (Aufgrund des Vergleichs der Desorptionsspektren sieht man, daß der Anfangshaftkoeffizient an Fe (111) von der gleichen Grössenanordnung wie an Fe (110) sein sollte. Auch die Bedeckungsgradabhängigkeit ist dieselbe wie an Fe (110)):

$$v_{ad\ H} = 1.45 \cdot 10^{21} \cdot s \cdot p_{H_2} \quad (\text{Atome} / \text{cm}^2\ \text{sec})$$

Abb. 6.4 zeigt $v_{ad\ H}$ für $\Theta_H = 0$ in Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck. Aufgrund des größeren Haftkoeffizienten ist die Adsorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs bei gleichem Druck ca 10^5 mal grösser als die des Stickstoffs.

Da für die Klärung des Mechanismus der NH_3 - Synthese auch die Kenntnis der Wasserstoffbedeckung der Katalysatoroberfläche unter Synthesebedingungen wichtig ist, sollte diese mittels Langmuir - Isothermen abgeschätzt werden. Die Gültigkeit einer Langmuir - Isotherme unterstellt eine energetisch homogene Oberfläche, E_{ad} die Adsorptionswärme soll mit Θ nicht varrieren. Wie die Untersuchungen von Weiss et al zeigen, ist dies mit Sicherheit für die einzelnen Adsorptionszustände des Wasserstoffs an Eisen der Fall. Dies gilt jedoch nicht über den ganzen Bereich der Bedeckungsgrade. Für die Gleichgewichtswasserstoffbedeckung läßt sich demnach für jeweils einen Zustand ansetzen:

$$(1) \quad \Theta_{H\ Glgw} = \Theta_{H\ max} \cdot (b\ p_{H_2})^{0.5} / (1 + (b\ p_{H_2})^{0.5}$$

bzw

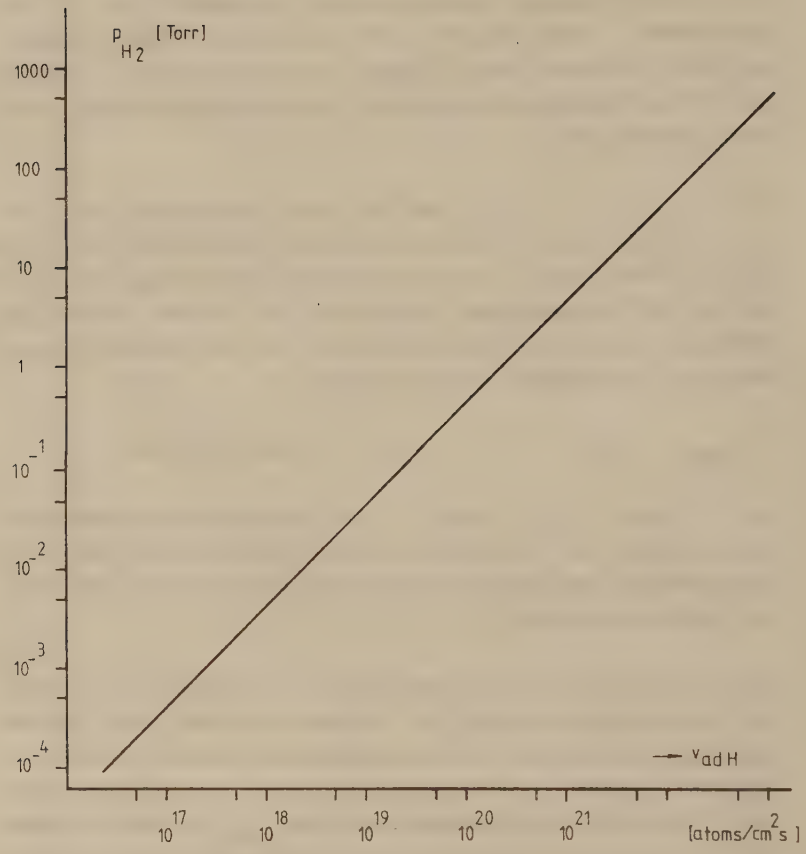


Abb. 6.4 Wasserstoffadsorptionsgeschwindigkeit an Fe (111) für $\Theta_H = 0$

$$\Theta_{H\ Glgw} = (b\ p_{H_2})^{0.5} / (1 + (b\ p_{H_2})^{0.5}) .$$

diese Formel läßt sich ableiten aus

$$(2)\ \nu_{ad\ H} = s' \cdot (1 - \Theta_H)^2 \cdot p_{H_2} \cdot (2\pi\ mkT)^{-0.5} \exp(-E^+_{ad}/RT)$$

$$= (\text{Atome} / \text{cm}^2\ \text{sec})$$

$$(3)\ \nu_{des\ H} = \nu_2 \cdot n^2_{H\ max}\ \Theta^2_H \exp(-E^+_{des} / RT)$$

$$= (\text{Atome} / \text{cm}^2\ \text{sec})$$

ν_2, der Frequenzfaktor für die Desorption 2. Ordnung hat hierbei die Dimension (cm^2 / Atome sec)

Da die Wasserstoffadsorption nicht aktiviert ist, also $E^+_{ad} = 0$ und somit $E_{ad} = E^+_{des}$ und $s' = s_0$
folgt mit der Gleichgewichtsbedingung $\nu_{ad\ H} = \nu_{des\ H}$

$$(4)\ \Theta^2_H / (1 - \Theta_H)^2 = (s_0 / \nu_2\ n^2_{H\ max}) \cdot p_{H_2} \cdot (2\ MRT)^{-0.5}$$

$$\cdot \exp(E_{ad} / RT)$$

durch Vergleich mit (1) folgt für b , die Adsorptionskonstante

$$(5)\ b = (s_0 / \nu_2 n^2_{H\ max}) \cdot (2\pi\ MRT)^{-0.5} \cdot \exp(E_{ad} / RT)$$

Falls die Adsorptions - Isotherme nicht durch Messungen über einen möglichst großen Druck-und Bedeckungsbereich experimentell bekannt ist, muß sie aus den ebenfalls experimentell bestimmbaren Größen s_0 , E_{ad} und ν_2 rechnerisch abgeschätzt werden.
Für Eisen (110) ist s_0 aus LEED und $\Delta\varphi$ - Messungen bekannt, E_{ad} und ν_2 lassen sich aus den TDS - Messungen bestimmen. Es wurden hierzu wieder die Messungen von Weiss et al (108 und 115) ver-

wendet.
Für Fe (111) ist s_0 und E_{ad} bekannt, lediglich $n_{H\ max}$ ist nicht absolut bestimmbar, weshalb der Frequenzfaktor von Fe (110) übernommen werden mußte.

Bestimmung des Frequenzfaktors der Wasserstoffdesorption von Eisen:

Aus Gl. (3) folgt

$$(6) \quad \exp(-E^+_{des} / RT_{max}) = (E^+_{des} / RT^2_{max}) \cdot (\alpha / \nu_2 n_{H\ max})$$

Wobei T_{max} die Temperatur des Desorptionspeakmaximums ist, α die Aufheizgeschwindigkeit in (K / sec). Daraus folgt

$$(7) \quad \ln(T^2_{max}\ n_{H\ max}) = (E^+_{des} / RT_{max}) - \ln(\nu_2\ R / \alpha\ E^+_{des})$$

Dies ist eine Geradengleichung, deren Steigung durch E^+_{des} / R gegeben ist und deren Achsenabschnitt den Frequenzfaktor ergibt.
Von Weiss et al wurde an Fe (110) der höchstenergetische Adsorptionszustand des Wasserstoffs der β_2 - Zustand mit einer Adsorptionswärme von 25 ± 1.5 Kcal/Mol aus den TDS - Messungen bestimmt. Dieser β_2 - Zustand desorbiert nach 2. Ordnung, wie dies für atomar chemisorbierten Wasserstoff zu erwarten ist. Da nur an Fe (110) die absolute Bestimmung der Teilchenzahl an der Oberfläche über LEED - Strukturen möglich war, die drei untersuchten Flächen ansonsten jedoch sehr ähnliches Verhalten zeigten, sollten diese (110) - Messungen benützt werden, um ν_2 zu bestimmen.
Nachdem die TD-Spektren von Fe (110) auf die absolute Teilchenzahl normiert worden waren, erbrachte eine Auftragung nach Gl. (7) bzw Berechnung durch lineare Regression einen E^+_{des} - Wert von 25.4 Kcal/Mol und einen Achsenabschnitt entsprechend $-\ln(\nu_2 R / E^+_{des})$ von 17.82 . Daraus errechnet sich $_2$ mit = 2 (K/sec) und E^+_{des} / RT = 12780 zu 4.65×10^{-4} (cm^2/Atome sec).
Dieser letztere Wert ist von sinnvoller Größenordnung. So fand zB Rinne (49) an polykristallinem Nickel Werte zwischen 2.5×10^{-3} und 1×10^{-4} für den Frequenzfaktor der Wasserstoffdesorption, Lapujoulade und Neil (47 , 48) bestimmten dagegen ν_2 an Ni (111)

zu 10^{-2} und 10^{-1} , Procop und Völter fanden für Pt 1.3×10^{-7} , Christmann (46) fand an Pt (111) 6×10^{-8} . Aus Messungen von Conrad (56) bestimmte er ν_2 für Pd (111) zu 4.5×10^{-2} (55) . Die zT doch recht großen Differenzen im Frequenzfaktor für ein und dasselbe Adsorptionssystem, obwohl in allen Fällen moderne UHV - Technik und Oberflächenuntersuchungsmethoden angewandt wurden, zeigt daß die Bestimmmung von Frequenzfaktoren noch mit grossen Ungenauigkeiten behaftet ist. Abgesehen von der Überlagerung verschiedener Adsorptionszustände scheinen wirklich definierte Oberfläche und die exakte Bestimmung der absulten Bedeckungsgrade von entscheidender Bedeutung zu sein. Aufgrund der Kombination von LEED, AES, $\Delta\varphi$ und TDS waren im Falle der Fe (110) - Fläche alle experimentellen Voraussetzungen für eine exakte Bestimmung gegeben.
Die Frage ist nun, inwieweit der ν_2 - Wert der (110) - Fläche auf die (111) - Fläche übertragen werden darf. Theoretisch ist der Frequenzfaktor für die Desorption nach 2. Ordnung gegeben durch

$$\nu_2 = (k \; T / h) \cdot (f^+ / f_{ad}^2)$$

wobei f_{ad} die Zustandssumme des Adsorbats ist und f^+ die des aktivierten Komplexes. Nachdem das k T/h - Glied einen Wert von ca 10^{13} sec^{-1} hat, ist klar, daß der Zustandssummenterm großen Einfluß hat. Die Grössen, von denen die Zustandssumme bestimmt wird, sind die Freiheitsgrade der Translation, Rotation und Vibration des Adsorbats und des aktivierten Komplexes. Eine rechnerische Abschätzung würde also die genaue Kenntnis dieser Eigenschaften voraussetzen. Qualitativ läßt sich jedoch ν_2 an Fe (111) und Fe (110) vergleichen. f^+ ist bei beiden gleich (da der Übergangszustand gleich dem gasförmigen H_2 ist), so daß ein möglicher Unterschied aus f_{ad} herrühren muß. Da in beiden Fällen die Teilchen als Atome vorliegen, gibt es keinen Freiheitsgrad der Rotation, f_{rot} ist in beiden Fällen 1 zu setzen. Zu berücksichtigen ist jedoch f_{vib}, wozu jedoch keine Information vorliegt und f_{trans} .
Die Freiheit der Translation ist gegeben durch die zweidimensionale Beweglichkeit der H- Atome an der Oberfläche. Anders als beim zweidimensionalen Gas ist dabei die Wechselwirkung der Atome untereinander und mit der Oberfläche zu berücksichtigen. Es handelt sich

bei chemisorbierten Teilchen also immer um eine eingeschränkte Translation, es muß eine gewisse Aktivierungsenergie aufgebracht werden, um sie zu ermöglichen. Da Wasserstoff auf Fe (110) zwischen 140 und 340 K LEED-Strukturen aufweist, die bei höheren Temperaturen in Unordnung übergehen, könnte auf einen kleineren Frequenzfaktor im Vergleich zu Fe (111) geschlossen werden. Andererseits kann man an Fe (111) bei 140 K mittels $\Delta\varphi$ Immobilität nachweisen, ohne eine geordnete Struktur zu finden. Letzlich darf wohl in guter Näherung der Frequenzfaktor von der (110) - auf die (111) - Fläche übertragen werden.

Berechnung der Adsorptionsisothermen :

Zur Berechnung von b, der Gleichgewichtskonstanten der Adsorption, fehlt jetzt nur noch die absolute maximale Teilchenzahl $n_{H\ max}$. An Fe (110) konnte $n_{H\ max}$ zu ca 1.65×10^{15} bestimmt werden, was an dieser Fläche einem Verhältnis der Oberflächen - Atome des Eisens zu denen des Wasserstoffs von 1 : 1 entspricht. Dieses Verhältnis bestimmte Madey z8 auch für W (110) und Wasserstoff (53) . Da an (111), wie schon erwähnt, eine direkte Bestimmung der adsorbierten Teilchenzahl nicht möglich war, sollte diese durch einen Vergleich der $\int pdt$ - Werte der TD - Spektren abgeschätzt werden. Dieser Vergleich ergibt einen Wert von 2.75×10^{15} entsprechend einem Eisen - Wasserstoffatomverhältnis von 1 : 4 . Madey bestimmte an W (111) ein Verhältnis von 1 : 6 . Wolfram liegt ja wie Eisen als bcc - Metall vor und zeigt mit Wasserstoff überhaupt recht ähnliches Adsorptionsverhalten wie Eisen (108 , 50 - 54) . Wenn man die unterschiedliche Flächendichte der Atome an W (111) berücksichtigt im Vergleich zu Fe (111), so folgt für Eisen ein maximales Wasserstoff - Eisenatomverhältnis von 5 was 3.5×10^{15} (Atome / cm^2) entspricht. Dieses $n_{H\ max}$ verteilt sich auf drei Zustände β_3, β_2 und β_1, deren Peakintensitäten sich aufgrund der von Weiss et al aufgenommenen TD - Spektren wie 45 : 45 : 10 verhielten. Wenn man annimmt, daß der - Zustand unter den angewandten Versuchsbedingungen zu nur 1/5 aufgefüllt ist, was schon aufgrund der relativ kurzen Adsorptionszeit im Verhältnis zum extrem klein gewordenen Haftkoeffizienten sehr wahrscheinlich ist, dann paßt dies mit einem $n_{H\ max}$ von 3.5×10^{15} und einem Intensitätsverhältnis von 1 : 1 : 1

für die drei Adsorptionszustände gut zusammen. Beim - Zustand ist s_0 etwa 0.16 , der E^+_{des}- Wert ließ sich zu 21 Kcal/Mol bestimmen, wobei die Desorption genau nach 2. Ordnung erfolgte. Für und ist eine Auswertung nach 2. Ordnung aufgrund der Überlagerung nicht mehr möglich; die aufgrund der Peakmaximumstemperatur nach 1. Ordnung abgeschätzten Werte für E^+_{des} sind hier deshalb ungenauer, ebenso lassen sich die s_0 - Werte nur relativ grob abschätzen.

Einanderes Problem ist noch, wie nun die sich zu jedem p_{H_2} einstellende Gleichgewichtsbedeckung, die ja die Summation über die Besetzung aller Zustände ist, korrekt zu bestimmen ist. Die drei Zustände werden ja nicht völlig unabhängig neben- bzw nacheinander aufgefüllt, wie ja das Absinken des Haftkoeffizienten deutlich zeigt. Prinzipiell könnte man versuchen, eine gemeinsame Isotherme zu konstruieren, bei der E_{ad} mit Θ_H variiert. An allen Eisenflächen ließen sich die höchstgelegenen Zustände jeweils einwandfrei nach 2. Ordnung auswerten, die Temperaturverschiebung der Peakmaxima rührt also nicht von einer Bedeckungsabhängigkeit der Adsorptionswärme her, sondern diese ist für einen Zustand jeweils konstant. Auch ein Blick in die Literatur hilft nicht wesentlich weiter. Es sind nur wenige Arbeiten zum System Wasserstoff - Eisen bekannt, und diese widersprechen sich. So fanden Kummer und Emmett (41) an promotierten Eisenkatalysatoren aktivierte Adsorption zwischen 90 und 210 K, und für die verwendeten Drücke erscheinen die Bedeckungen zu nieder. Wahrscheinlich waren ihre Proben nur unvollständig reduziert. Beeck untersuchte calorimetrisch die Wasserstoffadsorption an Eisenfilmen (40) . Er fand bei 90 K immobile Adsorption mit konstantem E_{ad} von 27 Kcal/Mol, bei Raumtemperatur mobile Adsorption mit sinkendem E_{ad} von 32 - 14 Kcal/Mol zwischen Θ_H = 0 und 1 . Porter und Tompkins (42) untersuchten die Wasserstoffadsorption ebenfalls an Eisenfilmen und fanden, daß E_{ad} mit der Bedeckung linear variiert von 20 - 4 Kcal/Mol, sie schlagen deshalb eine Temkin - Isotherme vor. Dagegen erbrachten Adsorptions - Desorptions - Experimente von Chornet und Coughlin (43) an Eisendraht eine logarithmische Abhängigkeit E_{ad} von Θ_H . Sie schlagen für tiefe Bedeckungen (nach unseren Abschätzungen entsprechend ca Θ_H bis 0.05) eine Freundlich - Isotherme vor. Zwischen einer Bedeckung von 0 und etwa 0.15

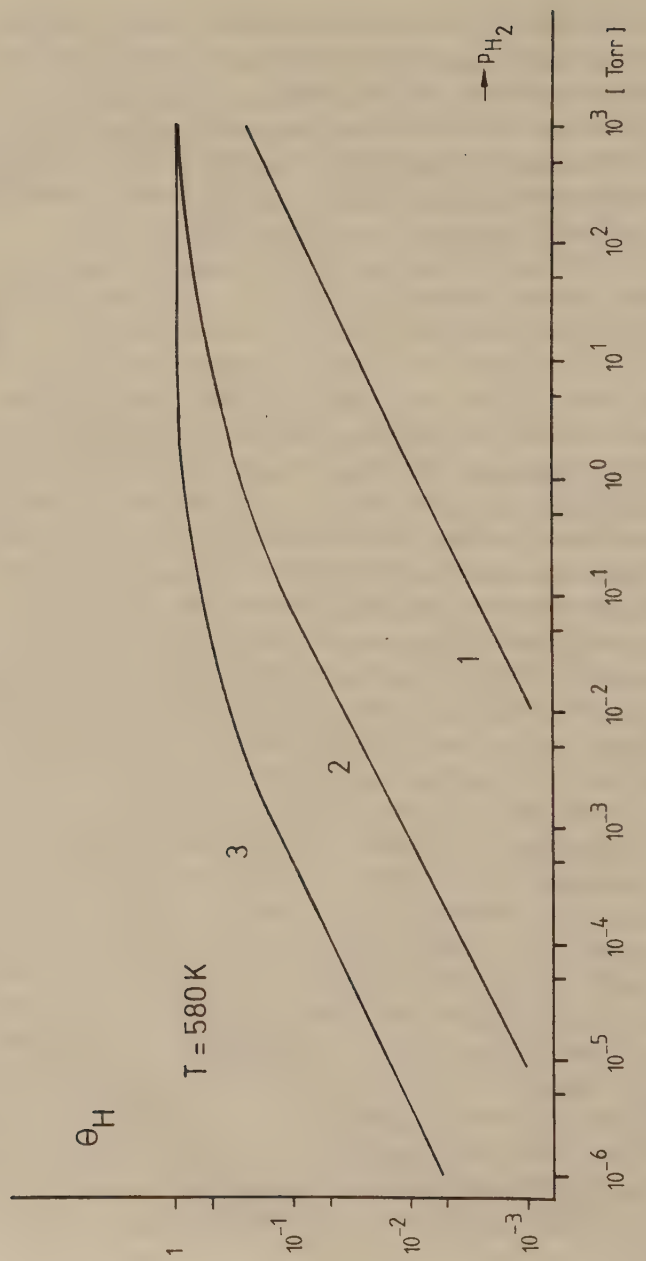


Abb. 6.5 Langmuir - Adsorptionsisothermen des Wasserstoffs an Fe (111) bei 580 K

sinkt E_{ad} von 20 auf 12 Kcal/Mol. Dabei wurde nur ein Adsorptionszustand gefunden, wobei die Untersuchungen allerdings lediglich oberhalb Raumtemperatur druchgeführt wurden. Danach soll eine kompensierende, lineare Abhängigkeit zwischen dem Frequenzfaktor und E_{ad} bestehen.
Man sieht, die Ergebnisse sind recht widersprüchlich und zumindest in ihrer Interpretation nicht mit den Untersuchungen aus unserem Laboratorium in Einklang zu bringen. Dies ist verständlich, wenn man, einmal abgesehen von der Reinheit der Oberfläche, bedenkt, daß an polykristallinem Eisen an den vier hauptsächlich vorhandenen Oberflächenorientierungen schon ca 10 Chemisorptionszustände vorliegen müßten. Eswerden deshalb Überlagerungseffekte gemessen, die je nach angewandter Meßmethode verschiedenartige Interpretationen ermöglichen.
Es wird gezeigt werden, daß der von Chornet und Coughlin gefundene n_H - Wert von ca 6×10^{14} (Atome / cm^2) bei Raumtemperatur und 10^{-3} Torr ganz gut zu dem Wert paßt, den wir mit unserer Abschätzung für den β_3 Zustand und die gleiche Temperatur erhalten.

Nach den bisherigen Ausführungen erscheint die Berechnung der drei Isothermen, entsprechend dem , und - Zustand, und eine nachträgliche Summierung zur Gesamtbedeckung mit Wasserstoff, den Gegebenheiten an der Fe (111) - Fläche am besten angemessen.
Dazu wurde von einem $n_{H\ max}$ für die Gesamtbedeckung von 3.5×10^{15} Atome / cm^2, bzw einem $n_{H\ max}$ für jeden Zustand von jeweils 1.16×10^{15} Atome / cm^2 ausgegangen. Für den Frequenzfaktor wurde jeweils 4.65×10^{-4} cm^2/Atome sec eingesetzt. Damit errechnete sich

für β_3 mit E_{ad} = 21 Kcal und s_0 = 0.16 b_3 = 33 ($Torr^{-1}$)

für β_2 mit E_{ad} = 18 Kcal und s_0 = 0.01 b_2 = 0.15 ($Torr^{-1}$)

für β_1 mit E_{ad} = 12 Kcal und s_0 = 0.001 b_1 = 0.00008 ($Torr^{-1}$)

Abb. 6.5 zeigt die drei Isothermen für T = 580 K . Der β_3- Zustand geht bereits bei ca 10^{-1} Torr in die Sättigung, der β_2 - Zustand bei ca 1 Torr, wohingegen der β_1 - Zustand bei 1000 Torr erst ein Θ_H von

ca 0.25 erreicht. Die insgesamt relativ hohe Wasserstoffbedeckung bei 450 Torr bestätigt, daß die Wasserstoffadsorption unter normalen Synthesebedingungen nie geschwindigkeitsbestimmend sein wird und die Oberflächenreaktion nach einem Langmuir - Hinshelwood - Mechanismus abläuft. Ebenfalls gut zu unseren experimentellen Befunden paßt, daß $n_{H\ gesamt}$ bei 10 Torr und T = 580 K noch nicht den Sättigungsbereich erreicht. Andernfalls würde die Weiterreaktion des Stickstoffs bezüglich p_{H_2} von 0. Ordnung sein und $\Theta_{N\ stat}$ müßte zwischen 450 und 10 Torr H_2 konstant bleiben, was jedoch nicht zutrifft. Es muß also zumindest ein Adsorptionszustand des Wasserstoffs bei diesen relativ hohen Drücken und der relativ niederen Temperatur von 580 K noch nicht vollständig aufgefüllt sein. Da in die Berechnung der oben abgeschätzten Isothermen aber doch einige Unsicherheiten eingehen, werden wir bei der Interpretation der durchgeführten Experimente (s. Abschnitt 6.8) zunächst auf die direkt gemessenen Größen Temperatur, Druck und Θ_N angewiesen sein. Erst nachträglich kann uns die Auswertung mit der abgeschätzten Wasserstoffbedeckung eventuell noch weitere Hinweise auf den Mechanismus geben.

5.6 Abschätzung der Volumeneffekte

Auch bei den vorliegenden Experimenten werden Volumeneffekte eine Rolle spielen. Die stationäre Stickstoffoberflächenkonzentration, die sich im N_2/H_2 - Reaktionsgemisch einstellt, wird also nicht nur von der Gasphasen - Oberflächenreaktion sondern auch von der Volumen - Oberflächenreaktion beeinflußt.

Zunächst soll die Gleichgewichtslage für die Oberflächenkonzentration in Abhängigkeit von bestimmten Volumenkonzentrationen abgeschätzt werden. Nach Grabke (76) läßt sich für den Gleichgewichtswert der Stickstoffoberflächenkonzentration, eingestellt durch Segregation aus dem Volumen, ein Ausdruck analog einer Langmuir - Isotherme ansetzen:

$$\Theta_{N\ Glgw\ OF/Vol} = (K \cdot c_{N\ Vol}) / (1 + K \cdot c_{N\ Vol})$$

die Glgw - Konstante ist dabei gegeben durch

$$\log K = 5730 / T - 3.98$$

in der Dimension $(\text{Gew \%})^{-1}$

Für alpha-Eisen ergibt sich mit der jeweiligen Sättigungskonzentration fürs Volumen bei 470 K $\Theta_{N\ Glgw} = 0.999$, bei 580 K (unserer Reaktionstemperatur) $\Theta_N = 0.985$ und bei 720 K $\Theta_N = 0.730$. Unter einem Stickstoffdruck um 150 Torr stellt sich also eine Volumenkonzentration ein, die einer damit im Gleichgewicht stehenden Oberflächenbedeckung von nahezu 1 entspricht. von der Gleichgewichtslage her könnten also bei unseren Messungen sehr starke Volumeneffekte auftreten, denn wenn Θ_N auch während der Reaktion an der Oberfläche kleiner als 1 wäre, so könnte doch nach dem Abpumpen Stickstoff bis zur Sättigung aus dem Volumen segregieren. Jedoch gehen wir bei unseren Messungen von extrem stickstoffarmen Proben aus, und da die Reaktionszeiten relativ kurz sind, wird die Probe immer weit von der Volumensättigung entfernt sein. Maßgebender für die Volumeneffekte ist daher die Geschwindigkeit, mit der der Stickstoff ins Volumen bzw an die Oberfläche segregiert. Diese Segregationsgeschwindigkeit sollte durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Stickstoffs im Eisen bestimmt sein, weshalb diese nun abgeschätzt werden soll. Nach Trapnell (176) gilt für diffusionskontrollierte Lösung von Gasen in Festkörpern über Adsorption an der Oberfläche als Zwischenstufe, wie sie zB für das System H_2 / Cu von Ward (149) beschrieben wurde:

$$(1)\quad v_{segr} = a \cdot C_{OF} \cdot (D/\pi t)^{0.5} \quad \text{(Atome / sec)}$$

wobei a die Oberflächengröße, C_{OF} die Oberflächenkonzentration in Teilchen / cm^3 ist (und nicht wie normalerweise in Teilchen / cm^2), D = Diffusionskoeffizient und t die Zeitdauer. Für die nach der Zeit t gelöste Menge gilt:

$$(2)\quad n_N' = 2\,a \cdot C_{OF} \cdot (D\,t/\pi)^{0.5} \quad \text{(Atome)}$$

Ein Vergleich mit den von Seiht (142) angegebenen Formeln zeigt, daß die Formeln von Trapnell nur für den Grenzfall gelten, in dem C_{OF} während der gesamten Reaktionszeit immer konstant bleibt und C_{vol} gegen C_{OF} vernachlässigbar klein ist. Denn die Formel (2) lautet zB für die Entgasung einer Probe für den Fall, daß $C_{OF} = 0$ und $C_{vol} \gg C_{OF}$:

$$(2a) \quad n_N' = 2\,a \cdot C_{vol} \cdot (D\,t/\pi)^{0.5}$$

Der exakte Ausdruck lautet

$$(2b) \quad n_N' = 2\,a \cdot (C_{OF} - C_{vol}) \cdot (D\,t/\pi)^{0.5}$$

Dabei können je nach experimentellen Bedingungen C_{OF} und C_{vol} Funktionen der Zeit sein. Für den Grenzfall unseres Experiments (kleines C_{OF}, entsprechend kleines $\Theta_{N\ stat}$, und das resultierende C_{vol} immer wesentlich kleiner als C_{OF} und $C_{vol\ Sättigung}$) kann Gleichung (2) ohne Einschränkung angewendet werden. Beim umgekehrten Vorgang, Segregation an die Oberfläche nach Abpumpen des Reaktionsgemisches, sind sowohl C_{vol} und C_{OF} zeitabhängig. In allen Fällen, in denen nicht die Bedingungen für Gleichung (2) bzw (2a) sowie (1) erfüllt sind, ergeben sich immer zu große Werte für die Segregationsgeschwindigkeit und die segregierten Teilchenmengen. Ein anderes Problem ist noch, welcher Wert überhaupt für C_{OF} einzusetzen ist. Wenn C_{OF} größer als die alpha - Sättigungkonzentration ist, wird in der an die Oberfläche grenzenden Randschicht diese Sättigungskonzentration sehr rasch erreicht sein. Die wirksame Konzentration für die Weiterdiffusion ins Volumen ist dann, völlig unabhängig vom Wert von C_{OF}, die alpha - Sättigungskonzentration. Bereits zwischen einer Oberflächenbedeckung von 10^{10} und 10^{11} Stickstoffatomen / cm^2 ist dieser Sättigungswert der Randschicht erreicht. Ein größerer $\Theta_{N\ stat}$ - Wert bewirkt also keine grössere Lösungsgeschwindigkeit mehr.

Mit $a = 0.5\ cm^2$ und $D = D_o \cdot \exp(-E^+_{diff}/RT) = 6.6 \cdot 10^3 \cdot \exp(-1860$

$= 6.6 \cdot 10^3 \cdot \exp(-18600/(1.98 \quad 500))$

$= 6.1 \cdot 10^{-10}\ (cm^2 / sec)$

Wurden nun Abschätzungen von v_{segr} und $n_{N\ segr}$ gemacht, so resultiert für eine stationäre Stickstoffoberflächenkonzentration von ca 10^8 Atomen / cm^2 eine Volumenkonzentration von etwa 1×10^{-8} Gewichtsprozent zu Ende der Reaktionszeit (wie man sieht, sollte hier Gleichung (2) ohne zu großen Fehler gelten). v_{segr} ergibt sich zu ca 3.6×10^{13} Atomen / sec bei Diffusion durch 1 cm^2 Oberfläche, die während der Abpumpzeit bis zur AES - Messung aufgrund der oben errechneten Volumenkonzentration an die Oberfläche zurücksegregierende Stickstoffmenge resultiert in einer Oberflächenkonzentration von ca 1×10^{13} Atomen/ cm^2 (hier gilt allerdings Gleichung (2a) weniger gut, der Wert ist mit Sicherheit zu hoch). Bei einem $C_{OF\ stat}$ von 5×10^{10} Atome / cm^2 (entsprechend der alpha - Sättigung der Grenzschicht) wäre nach der Reaktionszeit bereits die halbe alpha - Sättigung des Volumens erreicht, durch die anschließende Segregation ein Θ_N von 1 . Daß diese Werte wegen den nicht mehr gültigen Gleichungen (1) , (2) und (2a) viel zu hoch sind, wird auch experimentell bestätigt. Bei Experimenten zu Nitridbildung und -zerfall (s. Abschnitt 5.1.1) zeigte sich, daß nach stundenlanger Nitrierung mit NH_3 bei 580 K und 1×10^{-5} Torr erst ca 1/10 der alpha - Sättigung bezogen auf das Gesamtvolumen erreicht war.

Gute Werte liefert also die 1. Abschätzung ausgehend von einem C_{OF} von 10^8 Atomen / cm^2 . Weitere Überlegungen anhand der Meßkurve werden es aufgrund der hier gemachten Abschätzungen ermöglichen, eine Aussage zu machen, in welchem Wasserstoffdruckbereich der gemessene Θ_N - Wert durch Volumeneffekte verfälscht wird (s. Abschnitt 5.8).

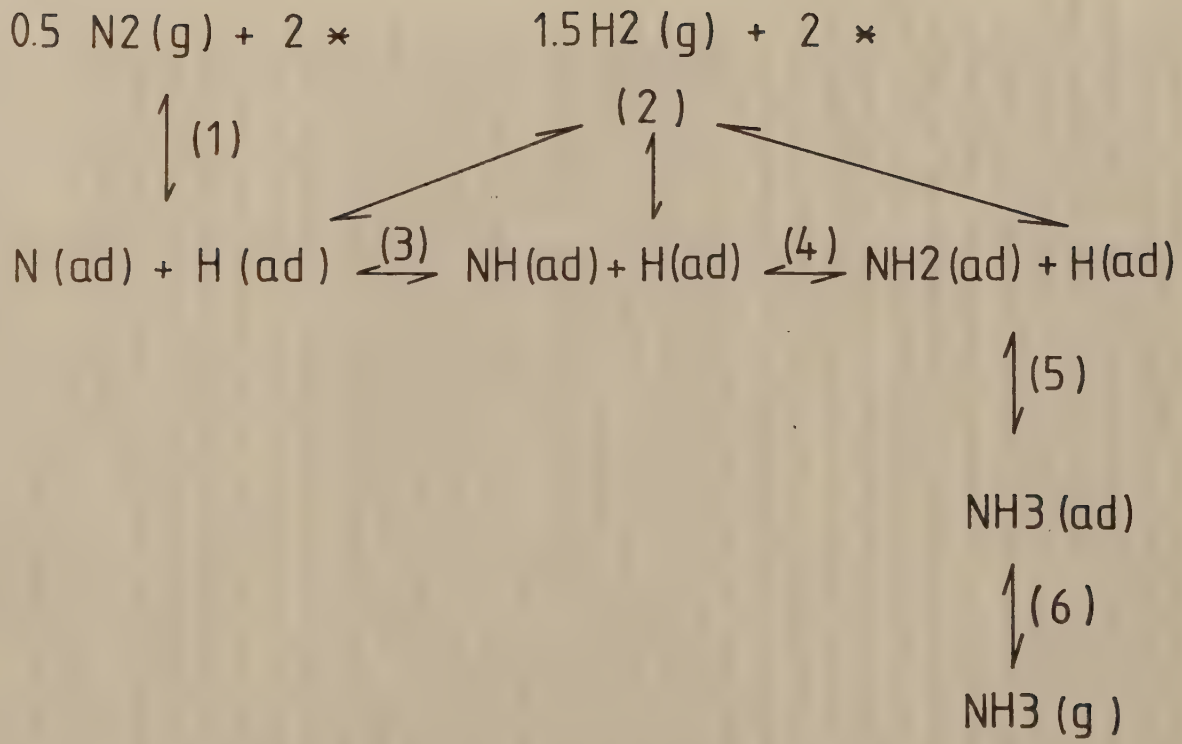


Abb. 6.6 Das Reaktionsgleichungssystem der Ammoniaksynthese

6.7 Zur Kinetik der katalytischen Ammoniaksynthese

6.7.1 Das Reaktionsgleichungssystem

Abb. 6.6 zeigt einen Überblick über das Reaktionsgleichungssystem der Ammoniaksynthese. Anhand dessen sollen einige Überlegungen gemacht werden, die bei der Aufstellung von Geschwindinkeitsgleichungen eine Rolle spielen werden.

Die Rückreaktion von (1) , die Desorption des Stickstoffs, ist bei 580 K aufgrund der hohen Aktivierungsenergie der Desorption von ca 50 Kcal/Mol gegenüber der Adsorption vernachlässigbar.

Reaktion (2), Wasserstoffadsorption und Desorption laufen im Vergleich zu allen anderen Reaktionsschritten so schnell ab, daß immer eine Gleichgewichtsbedeckung an Wasserstoff vorliegen sollte.

Bei Schritt (6) kann die Adsorption des Ammoniak vernachlässigt werden, da man unter den angewandten Versuchsbedingungen vom Gleichgewicht der Gesamtreaktion weit entfernt ist und der p_{NH_3} deshalb auch sehr klein ist.

Nachdem bereits geklärt wurde, daß im stöchiometrischen Gemisch bei Atmosphärendruck die Stickstoffadsorption der langsamste Teilschritt ist, wird es nun mehr von besonderem Interesse sein, welcher der Folgeschritte (3), (4) oder (5) der langsamste ist. Schritt (6) dagegen ist, wie die Untersuchungen von Grunze und Weiss et al gezeigt haben (108 , 110 ,111) , ähnlich schnell wie Reaktion (2) .

6.7.2 Das Geschwindigkeitsgleichungssystem [+)]

Da bei 580 K $v_{+1} \gg v_{-1}$,gilt angenähert für die Stickstoff- Chemisorption

$$(1) \quad v_1 = v_{+1} = k_{+1} \cdot (1 - \Theta_N)^2 \cdot p_{N_2}$$

Die Wasserstoffadsorption ist gegegeben durch

$$(2) \quad v_2 = k_{+2} \cdot (1 - \Theta_H)^2 \cdot p_{H_2} - k_{-2} \cdot \Theta_H^2$$

Wenn sich das Glgw einstellen kann, gilt

$$(2a) \quad \Theta_{H\ Glgw} = (K_2 \cdot p_{H_2})^{0.5} \ / \ (1 + (K_2 \cdot p_{H_2})^{0.5})$$

Wenn $K_2 \cdot p_{H_2} \ll 1$, wird daraus

$$(2b) \quad \Theta_{H\ Glgw} = K_2' \cdot (p_{H_2})^{0.5}$$

Für die Weiterreaktion des adsorbierten Stickstoffs mit dem adsorbierten Wasserstoff setzt man

$$(3) \quad v_3 = k_{+3} \cdot \Theta_N \cdot \Theta_H - k_{-3} \cdot \Theta_{NH}$$

Für stationäre Bedeckung von NH (ad) (Oberflächengleichgewicht) gilt

$$(3a) \quad \Theta_{NH} = K_3 \cdot \Theta_N \cdot \Theta_H$$

Für die Weitereaktion gilt

$$(4) \quad v_4 = k_{+4} \cdot \Theta_{NH} \cdot \Theta_H - k_{-4} \cdot \Theta_{NH_2}$$

bzw

(4a) $\Theta_{NH_2} = K_4 \cdot \Theta_{NH} \cdot \Theta_H$

Für Schritt (5) gilt

(5) $v_5 = k_{+5} \cdot \Theta_{NH_2} \cdot \Theta_H - k_{-5} \cdot \Theta_{NH_3}$

bzw

(5a) $\Theta_{NH_3} = K_5 \cdot \Theta_{NH_2} \cdot \Theta_H$

Da die Adsorption von NH_3 vernachlässigbar ist, gilt für den abschliessenden Schritt

(6) $v_6 = v_{+6} = k_{+6} \cdot \Theta_{NH_3}$

Nahe dem Gleichgewicht der Gesamtreaktion ist v_{-6} nicht mehr zu vernachlässigen, es bildet sich dann eine Gleichgewichtsbedeckung aus, für die bei kleinem Θ_N und Θ_H gilt

(6a) $\Theta_{NH_3\ Glgw} = (K_6 \cdot p_{NH_3}) \ / \ (1 + K_6 \cdot p_{NH_3})$

so daß die Adsorptionsgeschwindigkeit des Stickstoffs nicht mehr mit $(1 - \Theta_N)^2$, sondern besser mit $(1 - \Theta_N - \Theta_{NH_3})^2$ zu beschreiben ist.

+) zu Seite 134 , zur formalen Kinetik siehe (173 - 182) !

6.7.3 Die Abhängigkeit der stationären Stickstoffoberflächenkonzentration vom Stickstoff- und Wasserstoffpartialdruck

Wenn Schritt (3) der langsamste Folgeschritt der Stickstoffadsorption ist und die Weiterreaktion von NH (ad) so schnell ist, daß v_{-3} vernachlässigbar wird, dann gilt

$$(1) \quad d\,\Theta_N / dt = v_{+1} - v_{+3}$$

Mit konstanter Temperatur wird sich zu jedem p_{N_2} und p_{H_2} jeweils eine stationäre Oberflächenkonzentration an Stickstoff einstellen (in Wirklichkeit ändern sich p_{N_2} und p_{H_2} mit der Zeit aufgrund der NH_3 - Bildung, jedoch kann dies bei einem Gleichgewichts - p_{NH_3} von 6 Torr vernachlässigt werden, gegen einen Gesamtdruck von 600 Torr). Bei unseren Messungen wird also nicht, wie bei kinetischen Messungen sonst meist üblich (57 - 72) , die Änderung von p_{N_2}, p_{H_2} und p_{NH_3} erfaßt, sondern die sich zu einem bestimmten p_{N_2} / p_{H_2} - Verhältnis einstellende stationäre Stickstoffoberflächenkonzentration. Unter stationären Bedingungen gilt $v_{+1} - v_{+3} = 0$, woraus folgt,

$$(2) \quad k_{+1} \cdot p_{N_2} \cdot (1 - \Theta_N)^2 - k_3 \cdot \Theta_N \cdot \Theta_H = 0$$

Aus diesem Ausdruck wird ersichtlich, daß bei sehr kleinem p_{H_2} der 2. Term gegen 0 geht, dies heißt aber Θ_N wird 1 bzw $n_{N\,stat} = n_{N\,max}$.

Durch Umformen von Gleichung (2) erhält man

$$(3) \quad \Theta_N / (1 - \Theta_N)^2 = (k_1 \cdot p_{N_2}) / (k_3 \cdot \Theta_H)$$

Daraus ist ersichtlich, daß bei sehr großem p_{H_2} Θ_N gegen 0 geht.

Da bei unseren Experimenten $k_1 \cdot p_{N_2}$ = konstant, folgt nach Einsetzen einer Langmuir - Isotherme für Θ_H

$$(4) \quad \Theta_N / (1 - \Theta_N)^2 = a \cdot (1 + c \cdot p_{H_2}^{0.5}) / (b \cdot p_{H_2}^{0.5})$$

Logarithmiert man Gl. (4), so folgt

$$(5) \quad \ln (\Theta_N / (1 - \Theta_N)^2) = \ln a + \ln (1 + c\, p_{H_2}^{0.5}) - 0.5 \ln p_{H_2}$$

Diese nichtlineare Gleichung geht für genügend kleine p_{H_2} (da dann $\Theta_H = K_2' \cdot p_{H_2}^{0.5}$) über in

$$(6) \quad \ln (\Theta_N / (1 - \Theta_N)^2) = \ln a - 0.5 \ln p_{H_2}$$

Ist also die Reaktion N (ad) + H (ad) $\longrightarrow$ NH (ad) der langsamste Folgeschritt, sollte sich beim Auftrag von $\ln (\Theta_N / (1 - \Theta_N)^2)$ gegen $\ln p_{H_2}$ eine Gerade mit der Steigung 0.5 ergeben (bei nicht zu hoher Wasserstoffbedeckung).
Wenn die Reaktion ($NH_{ad} + H_{ad} \longrightarrow NH_{2\ ad}$) (4) der langsamste Folgeschritt ist, gilt

$$(1') \quad d\Theta_N / dt = v_{+1} - v_{+4}$$

und analog

$$(2') \quad k_1 \cdot p_{N_2} \cdot (1 - \Theta_N)^2 - k_4 \cdot \Theta_{NH} \cdot \Theta_H = 0$$

und da

$$\Theta_{NH} = (a' \cdot p_{H_2} \cdot \Theta_N) / (1 + (K_2 \cdot p_{H_2})^{0.5})^2$$

folgt

$$(3') \quad \Theta_N / (1 - \Theta_N)^2 = (k_1 \cdot p_{N_2}) / (k_4' \cdot \Theta_H^2)$$

und

$$(4') \quad \Theta_N / (1 - \Theta_N)^2 = (a / (b \cdot p_{H_2}) \quad ((1 + c \cdot p_{H_2}^{0.5})^2$$

und

$$(5') \quad \ln (\Theta_N/(1-\Theta_N)^2) = \ln a + 2 \ln (1 + c\, p_{H_2}^{0.5}) - \ln p_{H_2}$$

und

$$(6') \quad \ln (\Theta_N / (1-\Theta_N)^2) = \ln a - \ln p_{H_2}$$

Für diesen Fall würde sich also eine Gerade mit der Steigung 1 ergeben.
Analog erhält man, falls Reaktion (5) der langsamste Folgeschritt ist:

$$(3'') \quad \Theta_N / (1-\Theta_N)^2 = (k_1 \cdot p_{N_2}) / (k_5' \cdot \Theta_H^3)$$

$$(4'') \quad \Theta_N / (1-\Theta_N)^2 = a\, (1 + c \cdot p_{H_2}^{0.5})^3 \quad / (b \cdot p_{H_2}^{1.5})$$

$$(5'') \quad \ln (\Theta_N / (1-\Theta_N)^2) = \ln a - 1.5 \ln p_{H_2}$$

Hier würde sich also eine Gerade mit der Steigung 1.5 ergeben.

Eine Kontrolle für das Ergebnis kann auch noch unter Verwendung der errechneten Wasserstoffbedeckung angestrebt werden.
Aus

$$\Theta_N / (1-\Theta_N)^2 = a' / \Theta_H^x = a'' / n_H^x$$

(x = 1 , 2 oder 3 je nach Art des langsamsten Schrittes) folgt

$$(7) \quad \ln (\Theta_N / (1-\Theta_N)^2) = \ln a' - x \ln \Theta_H$$

Einmal wird also die direkt gemessene Größe p_{H_2} eingesetzt, das andere Mal die aus den Isothermen (die aus TDS - Messungen bei tiefen Temperaturen und Drücken gewonnen wurden) abgeschätzte Wasserstoffbedeckung. Auftretende Differenzen bzw Übereinstimmung beider Auswertungsmöglichkeiten lassen eventuell weitere Rückschlüsse zu.
Zu einer qualitativen Diskussion der Meßdaten kann auch noch die Auf-

tragung dreier Modellfunktionen nützlich sein. Die Formel dazu kann aus den obigen Gleichungen durch gröbere Vereinfachung abgeleitet werden, hat allerdings den Vorteil größerer Übersichtlichkeit.
Mit der Vereinfachung, daß immer gilt $\Theta_H = (K_2 \cdot p_{H_2})^{0.5}$, und daß statt $(1 - \Theta_N)^2$ einfach $(1 - \Theta_N)$ gesetzt werden kann (der Fehler dadurch ist zB bei einem Θ_N von 0.3 bereits 21 %) folgt

$$r_N = (k_1' \cdot p_{N_2}) / (k_y \cdot K_2' \cdot p_{H_2}^{\ x} + (k_1' \cdot p_{N_2} / r_{N\,max}))$$

$$= a / (b' + c_x \cdot p_{H_2}^{\ x})$$

woraus folgt

$$a' \cdot r_N = 1 / (1 + c_x' \cdot p_{H_2}^{\ x})$$

wobei x = 0.5 , 1 oder 1.5 , c_x' hat dementsprechend auch jeweils einen anderen Wert.
In Abb. 6.7 sind diese drei Funktionen dargestellt. Falls nicht die Volumeneffekte dominieren, oder die Voraussetzungen, die in den oben entwickelten Geschwindigkeitsgleichungen bzw den Beziehungen für Θ_N stecken, nicht zutreffen, sollte unsere Meßkurve der Form nach diesen Modellfunktionen entsprechen.

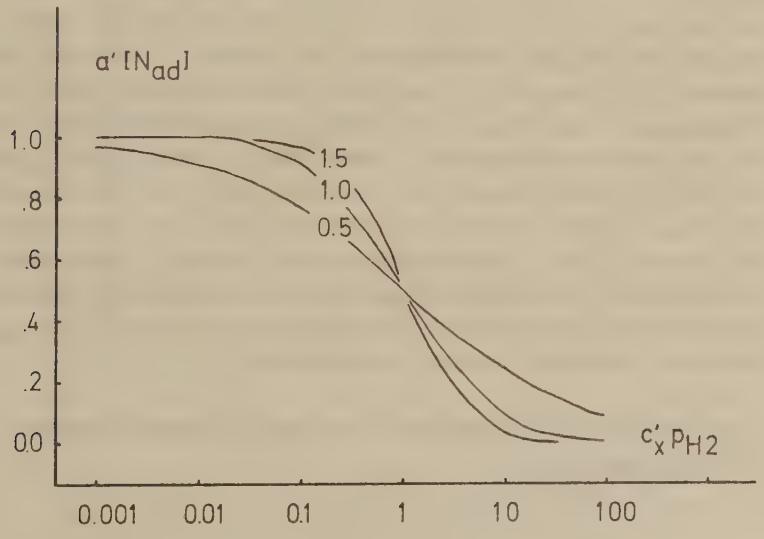


Abb. 6.7 Modellfunktionen: $\Theta_{N\ stat}$ in Abhängigkeit vom p_{H_2}

6.8 Experimentelle Daten und deren Diskussion

Abb. 6.8 zeigt die gemessene Abhängigkeit der stationären Stickstoffoberflächenkonzentration vom Wasserstoffpartialdruck der Reaktionsmischung bei konstantem p_{N_2} (= 150 Torr) und konstanter Temperatur (= 580 K). Ein Vergleich von $v_{N\ ad}$ und $v_{H\ ad}$ (Abn. 6.3 und Abb. 6.4) zeigt, daß die beiden Geschwindigkeiten bei einem Druck von ca 5×10^{-4} Torr Wasserstoff (bei p_{N_2} = konst. = 150 Torr) gleich groß werden. In diesem Druckbereich mündet auch unsere Meßkurve in den Sättigungsbereich. Aus Abschnitt 6.7 folgte bereits, daß bei kleinem p_{H_2} Θ_N gegen 1 gehen sollte. Der Sättigungswert unserer Messung ist allerdings nicht gleich 1 , sondern kleiner. Er hat einen Wert, den wir auch mit reinem Stickstoff ohne Wasserstoff unter sonst denselben Bedingungen erhalten. Daß $\Theta_{N\ sättig}$ nur ca 1/3 $\Theta_{N\ max}$ ist, zeigt, daß unter unseren Versuchsbedingungen die Oberfläche noch nicht gegen das Volumen stabil ist, da die Volumensättigung noch zu wenig erreicht ist. Wenn der p_{H_2} kleiner ca 10^{-3} Torr ist, kann offensichtlich die Ausbildung einer maximalen Stickstoffbedeckung erfolgen.

Andererseits ergab die vorige Diskussion, daß mit steigendem p_{H_2} Θ_N gegen 0 gehen sollte, auch dies wird durch die Meßkurve bestätigt.

Ein Vergleich der Modellfunktionen Abb. 6.7 mit der Meßkurve ergibt von der Form her gute Übereinstimmung. Die in Punkt 6.7 gemachten Voraussetzungen scheinen also zuzutreffen. Auch die Volumeneffekte sind offenbar nicht so stark, um eine sinnvolle Interpretation auszuschliessen. Der stöchiometrische Punkt unserer Messung (bei 450 Torr H_2 und 150 Torr N_2) liegt, wie durch den Vergleich von Abb. 6.7 und Abb. 6.8 leicht ersichtlich, schon im Umschlagbereich der Θ_N / p_{H_2} - Funktion. Die schon bei Punkt 6.3 gemachte Beobachtung, daß die Stickstoffadsorption der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der NH_3 - Synthese ist, wird durch unsere Messung voll bestätigt, denn mit fallendem p_{H_2} steigt die stationäre Stickstoffkonzentration.

Eine Diskussion der Volumeneffekte bei den vorliegenden Messungen gibt folgendes Bild:

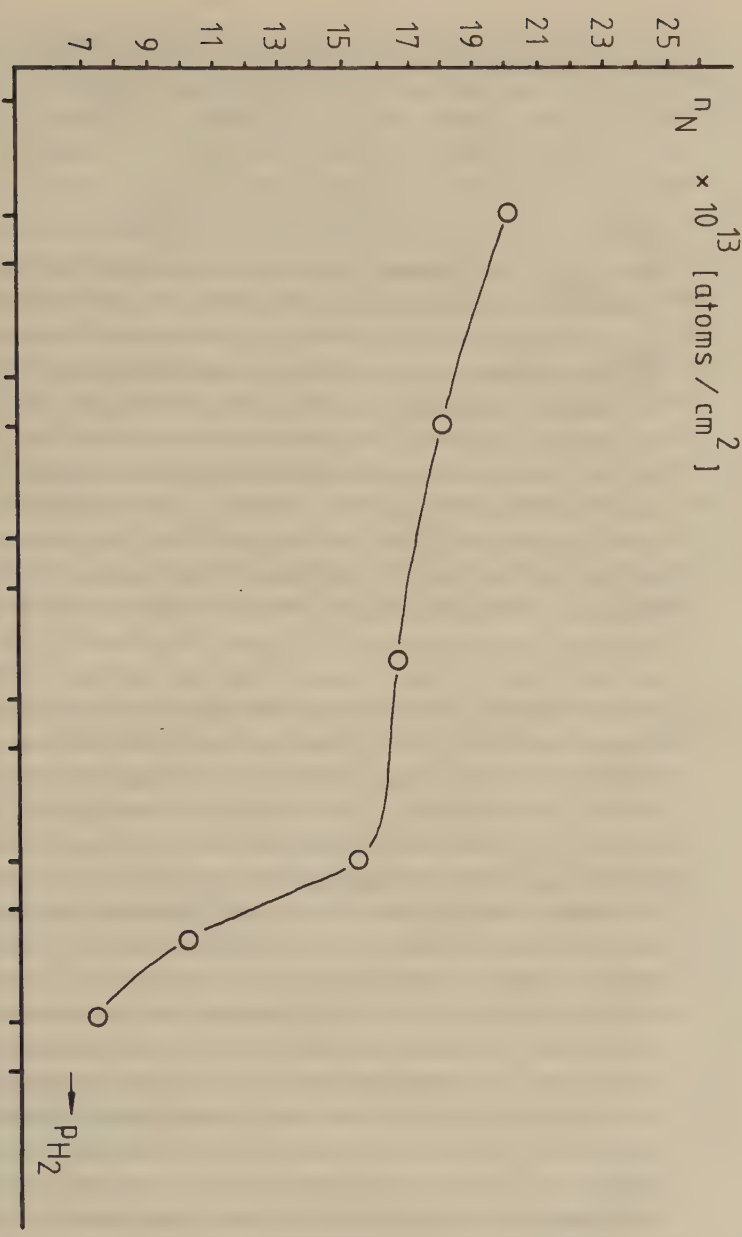


Abb. 6.8 Experimentell bestimmte Abhängigkeit $n_{N\ stat}$ von p_{H_2}

Für die Geschwindigkeit der Änderung der Stickstoff - OF -Konzentration gilt unter Berücksichtigung der Volumendiffusion:

$$d\,n_N / dt = v_{+1} - v_x - v_{Diff}$$

Wenn v_{Diff} durch die Segregationsgeschwindigkeit ins Volumen gegeben ist (v_{-segr}), hat es immer ein positives Vorzeichen, denn es geht Stickstoff von der Oberfläche ins Volumen verloren. Ist es durch v_{Segr} gegeben, so hat es ein negatives Vorzeichen, da dadurch der N- Gehalt an der Oberfläche zunimmt. Betrachten wir $\Theta_{N\ stat}$ im Reaktionsgemisch während der Reaktionszeit, dann ist v_{Diff} immer durch v_{Segr} gegeben, da wir von stickstofffreien Proben ausgehen. Betrachten wir jedoch die Zeit während oder nach dem Abpumpen, so geht v_x und v_{+1} schlagartig gegen 0, während v_{Diff} je nach dem Konzentrationsgradienten positives oder negatives Vorzeichen haben kann, und so groß sein kann, daß sich Θ_N noch merklich ändert.
Betrachten wir nun die Probe im Reaktionsgemisch bei hohen p_{H_2}, so daß $\Theta_{N\ stat}$ vom Gasphasen - Oberflächen - Gleichgewicht her sehr klein ist, dann ist v_{Diff} ebenfalls sehr klein. Ob sich $\Theta_{N\ stat}$ jedoch dadurch zu kleineren Werten ändert, hängt davon ab, wie groß v_{Diff} im Vergleich zu v_x und v_{+1} ist. Legt man die Abschätzung unter Punkt 6.6 zugrunde, so ist je nach p_{H_2} - Bereich, und damit $\Theta_{N\ stat}$, v_{Diff} 10^2 bis 10^5 mal kleiner als v_{+1}. Dh bei niederen und hohen p_{H_2} wird $\Theta_{N\ stat}$ im Reaktionsgemisch praktisch nicht durch Volumeneffekte beeinflußt. Trotzdem löst sich aber während der Reaktionszeit eine gewisse Menge Stickstoff im Volumen, und kann nach Abpumpen des Gemischs durch Segregation an die Oberfläche einen Θ_N - Wert einstellen, der größer ist als der $\Theta_{N\ stat}$ - Wert, wie er im Reaktionsgemisch ursprünglich aufgrund der Gasphasen - Oberflächenreaktion eingestellt war. In diesem Fall ist also der mit AES gemessene Θ_N - Wert zu groß. Wird mit einem sinkenden p_{H_2} die stationäre Stickstoffkonzentration so groß, daß sie größer ist als die Gleichgewichts- Sättigungs-Konzentration bezogen aufs gesamte Volumen, dann kehrt sich der Volumeneffekt um, und Stickstoff diffundiert von der Oberfläche zum Volumen. Dies führt zu kleinen Θ_N - Werten bei der Messung mit AES. Der Umschlag des Volumeneffekts (was heißt $v_{Diff} = 0$), liegt im Umschlags-

bereich unserer Θ_N / p_{H_2} - Funktion. Die Volumeneffekte machen sich also im Umschlagsbereich am wenigsten bemerkbar. Da alle Messungen der Meßreihe von praktisch stickstofffreien Proben ausgehen, werden nach relativ kurzen Meßzeiten von 60 min nur geringe Stickstoffkonzentrationen im Volumen erreicht. Dementsprechend klein sind auch die Stickstoffmengen, die nach dem Abpumpen an die Oberfläche segregieren und Θ_N erhöhen. Andererseits kann sich bei höherem Θ_N (bezogen auf das Gesamtvolumen) noch viel Stickstoff im Volumen lösen, der Volumeneffekt wird hier also stärker sein. Insgesamt führt dies zu einer unsymmetrischen Stauchung der Meßkurve in Richtung der n_N - Achse, ohne daß sich der Verlauf der Kurve im Umschlagbereich von der Hochdruckseite her wesentlich ändert. Der Bereich, in dem die Volumeneffekte aufgrund ihres Umschlags vernachlässigbar klein sind, liegt oberhalb ca 50 Torr H_2. Zur Niederdruckseite hin gibt es eine Verfälschung, was schon daran ersichtlich ist, daß der Wendepunkt der Kurve nicht wie zu erwarten bei ca Θ_N = 0.38 liegt, sondern etwa bei der Hälfte dieses Werts. (Die Bedingung für den Wendepunkt ist ja $k_1 \cdot p_{N_2} = k_x' \cdot \Theta_H^x$ woraus folgt $\Theta_N = (1 - \Theta_N)^2$).

Aus der Lage des Wendepunkts läßt sich noch ein Rückschluß auf die absolute Geschwindigkeit des langsamsten Folgeschrittes ziehen. Bei 450 Torr Wasserstoff und 150 Torr Stickstoff, dem stöchiometrischen Gemisch, ist v_{+1} noch viel kleiner als v_x, am Wendepunkt sind sie jedoch gleich groß. Unter Berücksichtigung des eigentlichen Θ_N - Werts am Wendepunkt von 0.38 läßt sich der zugehörige p_{H_2} - Wert zu ca 10 Torr abschätzen. Der langsamste Folgereaktions- schritt ist also $(450^x / 10^x)$ mal schneller als die Stickstoffadsorption. (Zugrunde gelegt ist allerdings die Gültigkeit einer Langmuir - Isotherme für die Wasserstoffadsorption). Dies hieße, daß bei x = 0.5 der NH - Bildungsschritt ca 7 mal schneller, bei x = 1 der NH_2 - Bildungsschritt ca 45 mal schneller und bei x = 1.5 der NH_3 - Bildungsschritt ca 300 mal schneller wäre als die Stickstoffadsorption (jeweils bezogen auf T = 580 K).

Die Auswertung der Messung mithilfe der in Punkt 6.7.3 entwickelten Formeln (6, 6', 6'') bezüglich der Reaktionsordnung, erbrachten das

in Abb. 6.9 illustrierte Ergebnis. Die Auftragung von ln (Θ_N / $(1 - \Theta_N)^2$) gegen ln p_{H_2} gibt eine sehr gute Gerade mit der Steigung $x = 0.49 \pm 0.01$. Aufgrund der exakten Linearität (tiefer als 10 Torr ergeben sich dann allerdings aufgrund der Volumeneffekte erhebliche Abweichungen von einer Geraden) und der praktisch theoretischen Steigung von 0.5 , folgt daraus zweierlei:
Erstens reagiert der Wasserstoff aufgrund einer Langmuir - Isotherme, die noch nicht im Sättigungsbereich ist (Θ_H kleiner gleich ca 0.15), und zweitens ist der NH - Bildungsschritt (3) der langsamste Folgeschritt der Stickstoffadsorption. Eine Auftragung von ln (Θ_N / $(1 - \Theta_N)^2$) gegen ln $\Theta_{H\ gesamt}$ ergibt weder eine vernünftige Gerade noch Steigungswerte . Trägt man jedoch statt ln $\Theta_{H\ gesamt}$ den ln Θ_{H1} auf, so ergibt sich eine Gerade mit derSteigung 1.02 $\pm$ 0.01 (Abb. 6.10). $\Theta_{H\ 1}$ ist der Bedeckungsgrad abgeschätzt aufgrund der Langmuir - Isothermen für den β_1 - Zustand der Wasserstoffadsorption. Dieser - Zustand erreicht tatsächlich nach unseren Abschätzungen bei 450 Torr erst ein Θ_H von ca 0.17 . Auch dieses Ergebnis zeigt, daß die NH - Bildung der langsamste Folgeschritt ist, denn gemäß Formel (7) in 6.7.3 sollte sich dann eine Gerade mit der Steigung 1 ergeben.
Das Ergebnis dieser Auswertung ist insofern überraschend, als es zeigt, daß die Ammoniaksynthese in komplexer Weise auch vom Wasserstoffdruck abhängt. Denn erst wenn der β_3 und β_2 - Zustand nahezu mit Wasserstoff abgesättigt ist, reagiert der "überschüssige" Wasserstoff, der durch die Adsorption in den β_1 - Zustand an die Oberfläche kommt, mit dem Stickstoff bzw scheint es , daß der Wasserstoff aus β_3 und β_2 garnicht reagiert.
Betrachtet man die drei Wasserstoffadsorptionszustände, so sieht man (s. Abschnitt 6.5.4), daß bei Drücken unter ca 10 Torr β_3 und β_2 schon ziemlich stark aus der Sättigung kommen, eventuell sollte es dann zu einer sprunghaften Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit imDruckbereich kleiner 10 Torr kommen, jedenfalls wenn die Belegung des β_3 und β_2 Zustands tatsächlich Vorbedingung für die Reaktion des Wasserstoffs ist. In unserer Messung läßt sich dies leider nicht entscheiden, da die Volumeneffekte in diesem Bereich zu groß sind. Bei den "normalen" Untersuchungen zur Ammoniaksynthese bzw bei der in-

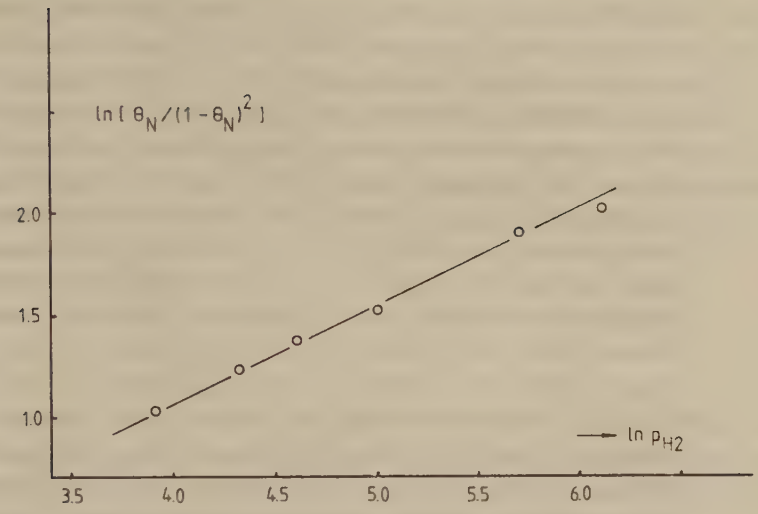


Abb. 6.9 Der langsamste Folgeschritt (Auswertung nach p_{H_2})

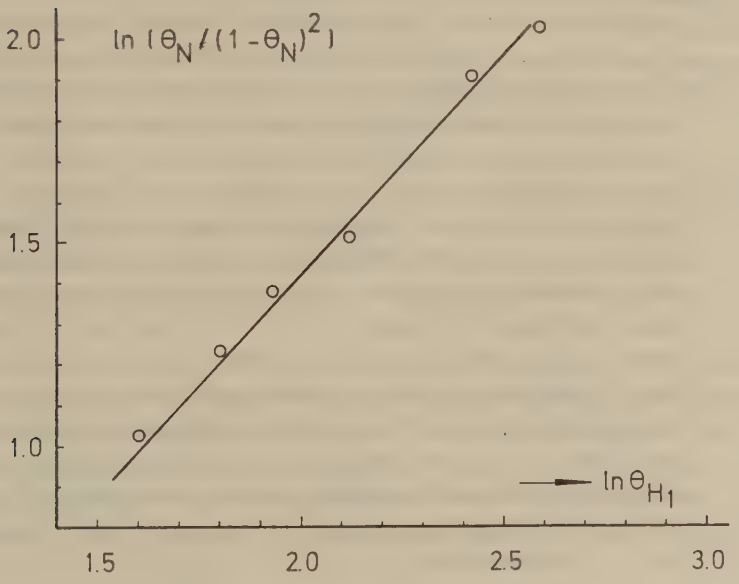


Abb. 6.10 Der langsamste Folgeschritt (Auswertung nach $\theta_{H\ 1}$)

dustriellen Synthese wird eine solche komplexe Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck ohnehin nicht auffallen, da die verwendeten Drücke so hoch sind, daß $\Theta_{H\ gesamt}$ immer nahe 1 ist. Einen deutlichen Hinweis auf einen solchen Effekt fand ebenfalls an Fe (111) Weiss (116), als er adsorbierten Stickstoff bei gleicher und ähnlichen Temperaturen mit Wasserstoff abreagieren lassen wollte. Es fand im Bereich 10^{-4} bis 10^{-3} Torr auch nach 24 h Reaktionszeit überhaupt keine Abreaktion statt, obwohl aufgrund der bei hohen Drücken gefundenen Reaktionsgeschwindigkeit bereits nach 3 h eine Monoschicht hätte abreagieren sollen. Auch bei der Berücksichtigung von Volumeneffekten hätten sich ohne sprunghafte Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit auf jeden Fall meßbare Effekte zeigen müssen.

Auf den ersten Blick erscheint es etwas überraschend, daß die NH - Bildung der langsamste Folgeschritt (zumindest an Fe (111)) ist. Grabke (74 - 76), Engelhardt und Wagner (73) und Hudson (77) fanden, daß je nach Druckbereich bei der Denitrierung mit Wasserstoff, von maximal, bis zur alpha - Sättigung nitrierten Proben, die NH_2 - Bildung (p_{H_2} kleiner als 70 Torr) oder die NH_3 - Bildung (p_{H_2} grösser 120 Torr) der langsamste Schritt ist. Nun gehen derartige Experimente allerdings von anderen Voraussetzungen aus als die normale NH_3 - Synthese. Denn anders als an den Katalysatoren, an denen aufgrund der Stickstoffadsorption als langsamstem Schritt sehr kleine Stickstoffbedeckungen vorliegen, liegen bei diesen Denitrierungsexperimenten sehr hohe Stickstoffoberflächenkonzentrationen vor. Die Gleichgewichtslage und die bei diesen Experimenten unterstellte schnelle Nachlieferung aus dem Volumen müßten stets ein Θ_N um 1 erwarten lassen. Eine Änderung des Mechanismus von hohen zu niederen Stickstoffkonzentrationen ist aber nicht ausgeschlossen. Dagegen unterstützt der Befund von Grunze et al (110) an Fe (111), die den Zerfall von NH_3 bei relativ tiefen Temperaturen vor allem mit TDS und UPS untersuchten, den vorliegenden Befund. Dabei wurde für den NH_3 - Zerfall gefunden, daß NH_2 die langsamst zerfallende, dh stabilste Spezies ist. Wenn andererseits Stickstoff und Wasserstoff in entsprechenden Mengen koadsorbiert wurden, wurde jedoch bei sonst gleichen Versuchsbedingungen keine Bildung von NH (ad), NH_2 (ad) und NH_3 (ad) beobachtet.

Ein ähnliches Ergebnis brachten auch die Untersuchungen von Weiss et al (111) und Wilsch et al (112) , die zwar beim NH_3 - Zerfall NH als stabilste Spezies an Fe (110) bestimmten, jedoch unter sonst gleichen Bedingungen keinerlei Reaktion von N (ad) mit H (ad) (116) feststellten. Diese Untersuchungen sind also auch für die an polykristallinem Material häufigste Oberflächenorientierung ein Hinweis, daß die NH - Bildung der langsamste Folgeschritt der Stickstoffadsorption ist bzw mit einer relativ großen Aktivierungsenergie verbunden ist.

6.9 Zusammenfassung

Es zeigte sich, daß es möglich ist, in einer UHV - Apparatur sinnvolle Untersuchungen zur Aufklärung der NH_3 - Synthese an Eisenkatalysatoren bei Drücken bis hin zum Normaldruckbereich durchzuführen. Die wichtigsten Resultate sind:

a) Die dissoziative Stickstoffadsorption ist bei Atmosphärendruck im stöchiometrischen N_2 / H_2 - Gemisch bei 580 K eindeutig der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Bruttogeschwindigkeit der Synthese beträgt unter diesen Bedingungen, entsprechend der Geschwindigkeit der Stickstoffadsorption, ca 10^{17} Moleküle NH_3 / cm^2 sec .

b) Die langsamste Folgereaktion der Stickstoffadsorption ist bei diesen Bedingungen die NH - Bildung.
Dieser Folgeschritt ist um etwa eine Größenordnung schneller als die Stickstoffadsorption.

c) Die Abhängigkeit der Ammoniaksynthese vom Wasserstoffdruck ist zumindest an Fe (111) recht komplex. Der adsorbierte Wasserstoff reagiert nicht aus allen Adsorptionzuständen direkt. Es gibt zwar Hinweise, aber keinen eindeutigen Beweis, daß nur der β_1 - Wasserstoff aktiv ist. Ebenfalls deutliche Hinweise sprechen für einen sprunghaften Abfall der NH_3 - Synthese mit dem Wasserstoffdruck bei Drücken kleiner ca 10 Torr.

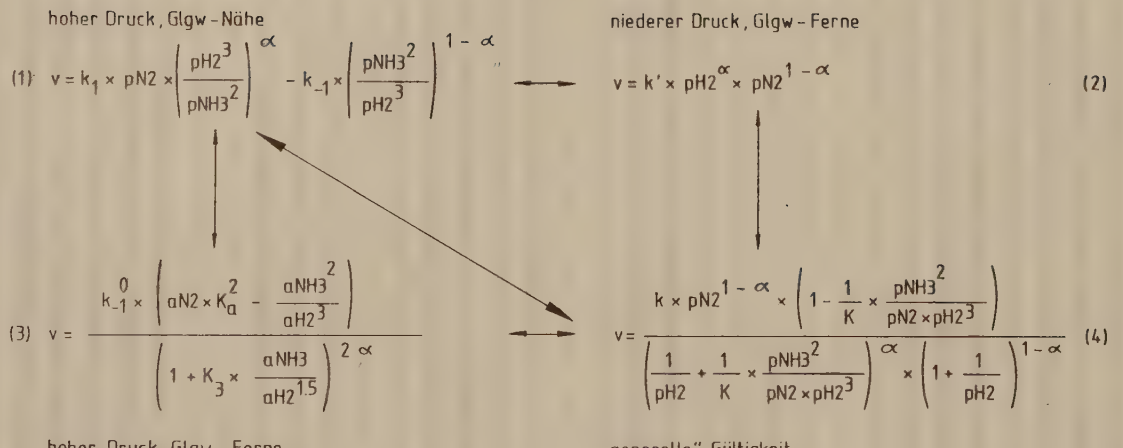


Abb. 7.1 Verschiedene Formeln für die Geschwindigkeit der katalytischen Ammoniaksynthese an Eisen

7. Diskussion des Mechanismus der Ammoniaksynthese

7.1 Diskussion der Geschwindigkeitsgleichungen

Die Arbeiten von Vancini (1) , Bakemeier (2) , Nielsen (4 , 8) , Bokhoven et al (5) , Frankenburg (6) , Kwan (16) , Wagner (17) , Boudart (18) und Ponec (24) zeigen, daß die Geschwindigkeit der Ammoniakbildung an Eisenkatalysatoren durch die Grenzgleichungen (1) - (4) in Abb. 7.1 wiedergegeben werden kann. Die älteste der Gleichungen ist Gl. (1), die von Temkin und Pyshev (11 , 12) aufgestellt wurde. Die Ableitung erfolgte unter folgenden Voraussetzungen (5) :

1. Die Stickstoffadsorption ist der langsamste Schritt und entspricht der NH_3- Bildung
2. Die Desorption des Stickstoffs entspricht dem NH_3 - Zerfall
3. Die Stickstoffadsorption wird nicht von Wasserstoff und Ammoniak beeinflußt.
4. Die Geschwindigkeiten von Stickstoffadsorption und Desorption, sowie der NH_3 - Bildung sind

$$v_{ad\ N_2} = k_{ad} \cdot p_{N_2} \cdot \exp(-g\ \Theta)$$

$$v_{des\ N_2} = k_{des} \cdot \exp(h\ \Theta)$$

$$v_{NH_3} = v_{+NH_3} - v_{-NH_3} = k_{ad} \cdot p_{N_2} \cdot \exp(-g\ \Theta) - k_{des} \cdot \exp(h\ \Theta)$$

5. Zwischen molekularer und atomarer Adsorption wird nicht explizit unterschieden.

6. Die Adsorptionswärme nimmt linear mit der Bedeckung ab, woraus die Isotherme folgt

$$\Theta_{N\ Glgw} = 1 / f \cdot \ln(a_0 \cdot p_{N_2}^{+})$$

wobei gilt $f(T)$, $a_0(T)$ und $f = g + h$

Exakt gilt diese Isotherme nur für $\Theta_N = 0.5$

7. $p_{N_2}^+$ ist der Gleichgewichtsdruck, wie er durch das Gleichgewicht der Gesamtreaktion gegeben ist, und die Stickstoffadsorption bestimmt:

$$K = (p_{N_2}^+ \cdot p_{H_2}^3) / p_{NH_3}$$

Durch Substitution von 7. in 6. und 4. erhält man schließlich die Gl (1) aus Abb. 7.1

Welchen Wert α hat, hängt von der Bedeckung ab, für niedrige Θ_N geht α gegen 0, für hohe gegen 1.

Testet man Gl (1) auf ihren physikalischen Sinn, so ergibt sich mit $\alpha = 0$ und Glow - Ferne bzw $v_{-NH_3} = 0$

$$(5) \quad v_{NH_3} = v_{+NH_3} = k_1 \cdot p_{N_2}$$

dh die Ammoniakbildung ist in diesem Grenzfall durch die Adsorptionsgeschwindigkeit des Stickstoffs gegeben, was durchaus sinnvoll ist. Andererseits enthält Gl (1) einige Widersprüche. Wie inzwischen bekannt ist, läuft die Adsorption von Ammoniak an den gleichen Oberflächenplätzen wie die des Stickstoffs ab (105 - 113), die 3. Voraussetzung von Temkin et al gilt also nicht. Einerseits soll die Stickstoffadsorption der langsamste Schritt sein (1.), andererseits gilt die Isotherme eigentlich nur für $\Theta_N = 0.5$ (6.). Am gravierendsten erscheint jedoch, daß der virtuelle Stickstoffdruck $p_{N_2}^+$, der Θ_N bestimmt, durch die Gleichgewichtskonstante der Gesamtreaktion gegeben sein soll, obwohl im Gleichgewicht gilt $v_{NH_3} = v_{+NH_3} - v_{-NH_3} = 0$, und Gl (1) damit eigentlich sinnlos wird. Dieser Widerspruch zeigt sich auch daran, daß bei Senken des p_{NH_3} gegen 0 (bei $\alpha = 0.5$, dem Wert, den Temkin angibt), v_{NH_3} natürlich nicht unendlich groß wird. Die Temkin - Gleichung kann

noch auf andere Weise plausibel gemacht werden: Wenn die Stickstoffadsorption der langsamste Schritt ist, dann muß in Gleichgewichtsnähe die Adsorptionsgeschwindigkeit nicht von $(1 - \Theta_N)^2$ abhängen, sondern von $(1 - \Theta_N - \Theta_{NH} - \Theta_{NH_2} - \Theta_{NH_3})^2$. Daraus ist ersichtlich, daß es sinnvoll ist, daß v_{+NH_3} umgekehrt proportional dem Ammoniakdruck und direkt proportional dem Wasserstoffdruck ist. Umgekehrt sollte die Rückreaktion v_{-NH_3} direkt proportional dem p_{NH_3} und umgekehrt proportional dem p_{H_2} sein. Offensichtlich ist es garnicht unbedingt notwendig, den Rückreaktionsschritt formal als Stickstoffdesorptionsterm getrennt von der Vorwärtsreaktion einzubringen, wie dies Temkin et al machen. Es genügt, formal nur die Bildungsreaktion zu betrachten:

$$(5a) \quad v_{NH_3} = v_{+NH_3} = k \cdot p_{N_2} \cdot (1 - \Theta)^2$$

Ist nämlich Θ_N klein, so wird bei Gleichgewichts - Ferne daraus wieder die sinnvolle Gl (5), dh die Stickstoffadsorption ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Kommt man in Gleichgewichtsnähe, muß die Adsorption des Ammoniak beachtet werden. Die Adsorption des Ammoniak ist aber der erste Schritt der Zerfallsreaktion, mit Θ_{NH_3} (ad) steigt nun auch Θ_{NH_2} (ad) und Θ_{NH} (ad) an. Wie bereits ausgeführt, muß dann die Summe aus den Bedeckungen aller Spezies berücksichtigt werden, und die Adsorptionsgeschwindigkeit und damit v_{NH_3} sinkt entsprechend. Bezieht man nun in die Betrachtung ein, daß die hohe Ammoniakbedeckung auch noch zu einer Absenkung der Wasserstoffbedeckung führen kann, und ist die Stickstoffadsorption nicht mehr allein der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, dann sollte sich eine Änderung von Θ_H in v_{NH_3} bemerkbar machen. Setzt man für Θ_H eine Langmuir - Isotherme mit Vergiftung durch NH_3, so folgt:

$$\Theta_H = (K \cdot p_{H_2})^{0.5} / (1 + K' \cdot p_{NH_3})$$

Wenn man nun annimmt, daß die NH_3 - Vergiftung nicht für alle Teilschritte gleichermaßen wirksam ist, wird damit aus Gl (5a) in Näherung

$$(5b) \quad v_{NH_3} = v_{+NH_3} = k \cdot p_{N_2} \cdot (p_{H_2}^3 / (1 + K' \cdot p_{NH_3}^2)$$

Dies ist eine Gleichung, die formal dem Vorwärtsreaktionsterm der Temkin Gl (1) entspricht, denn für Gleichgewichtsnähe gilt $K'' \cdot p_{NH_3} \gg 1$, und es resultiert exakt v_{+NH_3} nach Temkin. Für kleinere p_{NH_3} , also Gleichgewichtsferne, geht Gl (5b) über in

$$(2a) \quad v_{NH_3} = k \cdot p_{N_2} \cdot \left(p_{H_2}^{3} \right)^{\alpha}$$

Diese Gleichung hat große Ähnlichkeit mit der Gleichung (2) aus Abb. 7.1 , die von Kiperman et al (57) in Gleichgewichts-Ferne experimentell gefunden wurde.
Eine der Gl (5b) identische Gleichung leitet zB Ugo ab (10) , allerdings unter Annahme von Wasserstoffbeteiligung am Stickstoffadsorptionsschritt und Weiterreaktion über N_2H , jedoch ebenfalls mit Annahme von Amnoniakvergiftung für die Wasserstoffadsorption. Wie alle Gl (1), (2), (3) und (4) aus Abb. 7.1 geht auch Gl (2a) für niedere Stickstoffbedeckung und Gleichgewichtsferne in Gl (5) über, wenn α die gleiche Abhängigkeit von der Stickstoffbedeckung zeigt ($\Theta_N = 1 \rightarrow \alpha = 1$; $\Theta_N = 0 \rightarrow \alpha = 0$) .
Boudart (18) und auch Ozaki et al (63) zeigte, daß man auch ohne Annahme von Heterogenität der Oberfläche und mit dissoziativer Adsorption eine der Temkin Gl (1) entsprechende Formel ableiten kann, und bestätigten dies auch experimentell . Unter Vernachlässigung der Rückreaktion und mit der Stickstoffadsorption als langsamstem Schritt setzen sie

$$(5a) \quad v_{NH_3} = v_{+NH_3} = k \cdot p_{N_2} \cdot (1 - \Theta_N)^2$$

Und wie Temkin nehmen sie für all anderen Reaktionen Gleichgewicht an, allerdings nicht Gleichgewicht für die Gesamtreaktion, womit gilt

$$\Theta_N = K \cdot \left(p_{NH_3} / p_{H_2}^{1.5} \right) / \left(1 + K \left(p_{NH_3} / p_{H_2}^{1.5} \right) \right)$$

also eine durch den virtuellen p_{N_2} gegebenen Langmuir - Isotherme für Θ_N.

Damit ergibt sich Gl (1a)

(1a) $v_{NH_3} = v_{+NH_3} = (k \cdot p_{N_2}) / (1 + K \cdot (p_{NH_3} / p_{H_2}^{1.5}))^2$

In Gleichgewichtsnähe $(K \cdot (p_{NH_3}/p_{H_2}^{1.5}) \gg 1)$ und wenn die Stickstoffadsorption nicht mehr der langsamste Schritt ist ($\Theta_N = 1$, und $\alpha = 1$) wird daraus der v_{+NH_3} - Term der Temkin Gl (1) .

Für den Fall heterogener Oberfläche leiteten Nielsen et al (21) unter sonst gleichen Voraussetzungen Gl (1b) ab

(1b) $v_{NH_3} = v_{+NH_3} = k \cdot p_{N_2} / (1 + K \cdot (p_{NH_3}/p_{H_2}^{1.5}))^{2\alpha}$

Auch diese läßt sich unter den entsprechenden Voraussetzungen wieder leicht in Gl (1) von Temkin umwandeln.

Sowohl Gl (1a) als auch (1b) gehen für Gleichgewichtsferne und $\alpha = 0$ in Gl (5) über. Da es Schwierigkeiten bereitete, die von Kipermann et al (57) experimentell gefundene Gl (2) Abb. 7.1 theoretisch zu begründen, wurde von Temkin et al (19) Gl (4) Abb. 7.1 abgeleitet. Sie gilt derzeit als die allgemeingültigste Geschwindigkeitsgleichung der Ammoniaksynthese. Die Gl (2) läßt sich daraus einfach ableiten, ebenso die Gl (3) und (1). Es ist auffallend, daß diese Gl (4), die unter Zugrundelegung zweier gleich langsamer Schritte

$$N_2\,(ad) + H_2\,(g) \rightleftarrows N_2H_2\,(ad) \qquad \text{und}$$

$$N_2H_2\,(ad) + 2\,H_2\,(g) \rightleftarrows 2\,NH_3\,(g)$$

abgeleitet worden war, ohne weiteres zB in Gl (3) und (1) übergeführt werden kann. Diese wurden andererseits aber aufgrund ganz anderer Voraussetzungen abgeleitet. Auch ist in Gl (4) wegen ihrer Komplexität die Abhängigkeit der Reaktion von bestimmten Teilschritten nicht mehr sichtbar, weshalb Übereinstimmung mit irgendwelchen kinetischen Messungen noch lange nicht den zugrundegelegten Mechanismus bestätigt. Gl (3) war von Nielsen et al (4) unter der Annahme abgeleitet worden, daß während der Reaktion die Oberfläche vor allem mit Stickstoff bedeckt ist und auch experimentell bestätigt worden. Dies würde aber

heißen, daß die Stickstoffadsorption nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, sondern einer der NH - Bildungsschritte. Brill et al (22 , 23) schließen aus Messungen in Gleichgewichtsnähe, daß die Reaktion über die Adsorption von molekularem Stickstoff und N_2H (ad) ablaufen sollte, auch SIMS - (Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie) Untersuchungen von Shvachko und Fogel (67) scheinen dies zu bestätigen. Experimente von Tamaru (66) , der Beschleunigung der Stickstoffadsorption durch Wasserstoff fand, scheinen einen Mechanismus über N_2H oder NH im Adsorptionsschritt des Stickstoffs zu bestätigen. Weiss et al (105 - 112) konnten jedoch keinerlei Effekt des Wasserstoffs in dieser Richtung feststellen.Auch läßt sich ein solcher Effekt leicht mit nicht völlig reduzierter Oberflächer oder unreinem Stickstoffgas erklären.

Horiuti et al (72) stellten das Konzept der stöchiometrischen Zahl auf (16 , 17) . Es besagt, daß diese Zahl angibt, wie oft der langsamste Schritt einer Folge von Teilschritten ablaufen muß, damit ein Gesamtreaktionsschritt durchlaufen wird. So muß zB die Stickstoffadsorption (gleich ob molekular oder dissoziativ) einmal ablaufen, damit ein Gesamtumsatz entsteht, wohingegen die NH_x - Bildungsschritte jeweils zweimal durchlaufen werden müssen. Bestimmt wird die stöchiometrische Zahl durch Isotopenaustauschmessungen im Gleichgewichtsgemisch. Horiuti et al bestimmten die stöchiometrische Zahl für die NH_3 - Synthese zu 2, also einen der NH_x - Bildungsschritte als langsamsten. Andere Autoren (5 , 58 - 62) bestimmten 1 , und damit die Stickstoffadsorption als geschwindigkeitsbestimmend. Mit entsprechenden Untersuchungen folgerten Aika und Ozaki (69) für unpromotiertes Eisen, daß die Adsorption von Stickstoff an mit atomarem Stickstoff bedeckten Oberflächen erfolge, dagegen solle bei K_2O - Katalysatoren die Oberfläche mit NH bedeckt sein. Logan und Philip (64) , schließen dagegen auch an unpromotiertem Eisen auf Bedeckung mit atomarem Stickstoff.

Hays et al (20) schließen aus ihren Messungen am industriellen Hochdruckreaktor auf eine der Temkin Gl (1) ähnliche Gleichung, mit Adsorption von molekularem Stickstoff, und der NH_x- Bildung als lang-

samsten Schritt. Auch Untersuchungen mit IR in Reaktionsmischungen erbrachten widersprüchliche Ergebnisse. Teils wurde Nachweis von NH_2 und NH_x- Spezies an der Oberfläche berichtet (71) , teils das Vorliegen von N_2H_x - Spezies (68) .

7.2 Die Bedingungen sinnvoller Untersuchungen zum Mechanismus der NH_3 - Synthese

Die obige Übersicht zeigt, daß bei Messungen, die fast ausnahmslos in Gleichgewichtsnähe durchgeführt wurden, relativ komplexe Ergebnisse resultieren, die den eindeutigen Schluß auf einen bestimmten Mechanismus nicht zulassen. Schon allein deshalb ist der Bereich der Gleichgewichts - Nähe ziemlich ungeeignet für derartige Untersuchungen. Selbst wenn man annimmt, daß zB bei den Isotopenaustauschexperimenten prinzipiell gute Messungen und auch eindeutige Auswertung und Interpretation möglich ist, so wird der Mechanismus dadurch nur im Gleichgewicht erklärt. Dieser Bereich ist aber eigentlich uninteressant. Die industrielle NH_3 - Synthese läuft heute unter Bedingungen, die am Reaktorausgang ca 25 % der Gleichgewichts- Ausbeute liefern, sie läuft also scheinbar in Gleichgewichts- Nähe ab. Da jedoch am Reaktoreingang reines N_2 / H_2 eingelassen wird, ist es entscheidend, wie schnell die Reaktion dort abläuft. Eine Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit in Gleichgewichts- Ferne (durch Verbesserung des Katalysators) um zB das 100 - fache, bei gleichzeitiger Abbremsung der Geschwindigkeit in Gleichgewichts- Nähe auf zB 1/10, würde durch die Möglichkeit erhöhten Gasdurchsatzes,im gleichen Zeitraum die Ausbeute absolut immer noch um den Faktor 10 erhöhen. Auch von daher ist eine Untersuchung in Gleichgewichts- Ferne zunächst jedenfalls sinnvoller als in Gleichgewichts - Nähe.

7.3 Rückschlüsse aus den Ergebnissen dieser Arbeit auf den Mechanismus der NH_3 - Synthese

7.3.1 Die Voraussetzungen, unter denen diese Ergebnisse gelten.

Aufgrund der bisherigen Erkenntnisse über das System N_2 / H_2 / NH_3 / Fe kann man davon ausgehen, daß

1) Die Stickstoffadsorption dissoziativ erfolgt, also der Stickstoff atomar an der Oberfläche vorliegt (105 - 107) .

2) Die Aktivierungsenergie der Adsorption des Stickstoffs an Fe (111) anfangs 0 ist, dagegen an Fe (100) und (110) von ca 5 - 7 Kcal/Mol bis auf 10 - 12 Kcal/Mol bei $\Theta_{N\ abs}$ von ca 0.25 ansteigt. Diese Änderung der Aktivierungsenergie mit der Bedeckung sollte jedoch nur im Bereich größerer Bedeckungen, also wenn die Stickstoffadsorption nicht geschwindigkeitsbestimmend ist, eine Rolle spielen. Bei kleinen Bedeckungen dagegen sollte sie auf v_{NH_3} ohne Einfluß sein.

3) Die Desorptionsgeschwindigkeit des Stickstoffs kann über einen grossen Druck und Temperaturbereich gegenüber der Adsorption und den Folgeschritten vernachlässigt werden. Erst in dem Bereich, in dem die Folgereaktionen eindeutig langsamer sind als die Adsorption, kann Θ_N aus einer Langmuir - Isothermen abgeschätzt werden.

4) $v_{ad\ H}$ und $v_{des\ H}$ laufen so schnell ab, daß für Θ_H immer eine Langmuir - Isotherme gesetzt werden kann. Bei 820 K läge zB Θ_H abgeschätzt für den energetisch niedrigsten Zustand an Fe(111)bei 100 atm bei ca 0.1, bei 580 K dagegen bei ca 0.9 .

5) Die NH_3 - Desorption läuft mit einer Aktivierungsenergie von 10 - 12 Kcal/Mol relativ schnell ab. Im Gleichgewichts - Ferne ist die Readsorption und damit der Zerfall vernachlässigbar.

6) Die Untersuchungen von Weiss et al (110 - 112 , 115 , 116) zu NH_3 Adsorption und Zerfall, sowie Mischadsorption von N und H, legen

den Schluß nahe, daß die NH_x - Bildungsschritte langsamer ablaufen als die NH_3 - Desorption.

7.3.2 Der Mechanismus an unpromotiertem Eisen

Wie in Abschnitt 6 gezeigt wurde, ist an Fe (111) die Stickstoffadsorption bei 580 K und 1 atm im stöchiometrischen Gemisch der langsamste Teilschritt der Synthese. Der langsamste Folgeschritt der Adsorption ist die NH - Bildung, die unter diesen Bedingungen ungefähr eine Größenordnung schneller abläuft. Da die Stickstoffadsorption an Fe (111) ohnehin am schnellsten abläuft im Vergleich zu den anderen Flächen, scheint das Ergebnis auch auf diese und polykristallines Eisen übertragbar. Doch genaugenommen weiß man nicht, wie schnell die Folgereaktionen dort ablaufen, weshalb zumindest polykristallines Eisen noch untersucht werden müßte.
Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit, so ist bei niederem Θ_N die Stickstoffadsorption nicht aktiviert. Dagegen wäre bei einer Aktivierungsenergie von zB 15 Kcal/Mol (eine Annahme, die in vernünftiger Größenordnung liegt) für den NH - Bildungsschritt, dieser bei ca 480 K gleich schnell wie die Adsorption und bei ca 370 K wäre er schon um zwei Größenordnungen kleiner. Bei 820 K (der oberen Temperaturgrenze der industriellen NH_3 - Synthese) wäre dagegen die NH - Bildung schon ca zwei Größenordnungen schneller als die N - Adsorption. An den anderen Flächen wie Fe (110) und (100), an denen die Adsorption von Anfang an aktiviert ist, jedoch $E^+_{ad\ N}$ sicher ebenfalls kleiner ist als E^+_{NH}, ändert sich, wenn auch verschieden stark, das $v_{ad\ N} / v_{+NH_x}$-Verhältnis in gleichem Sinne wie an Fe (111).

Aufgrund der Druckabhängigkeit von $v_{ad\ N}$ ist an Fe (111) bei 200 atm die Adsorption ca 200 mal schneller als bei 1 atm, wohingegen v_{+NH} aufgrund des gewachsenen Θ_H maximal 10 mal schneller wird.
Dies würde heißen, daß an Fe (111) bei 580 K bei 200 atm Gesamtdruck die Adsorption des Stickstoffs gleich groß ist wie die Weiterreaktion zu NH (ad). An Fe (110) und (100) sollte dagegen auch bei 200 atm Gesamtdruck, aufgrund der dort von Anfang an bis zu zwei Größenordnun-

gen langsameren Stickstoffadsorption im Vergleich zu (111), die Stickstoffadsorption immer noch eindeutig der langsamste Teilschritt sein. Für den Grenzfall von 200 atm und 820 K wäre also für Fe (111) und polykristallines Eisen die Stickstoffadsorption als geschwindigkeitsbestimmend zu erwarten.
Mit Sicherheit gilt deshalb für Fe (111) im Bereich von 1 atm bis 200 atm sowie 680 K bis 820 K die Gl (5) für die Ammoniakgeschwindigkeit:

$$(5) \quad v_{NH_3} = k_1 \cdot p_{N_2}$$

Bei kleineren Temperaturen kommt dagegen $v_{ad\ N}$ in die Größenordnung von v_{+NH} und es gilt dann in guter Näherung die Gl (2) von Kiperman et al

$$(2) \quad v_{NH_3} = k' \cdot p_{N_2}^{(1-\alpha)} \cdot p_{H_2}^{\alpha}$$

Die bei entsprechend tiefen Temperaturen(bei 1 atm zB ab ca 420 K), da $\Theta_N \to 1$ und damit $\alpha \to 1$, übergehen sollte in Gl (6)

$$(6) \quad v_{NH_3} = k'' \cdot p_{H_2}$$

Für polykristallines Eisen gelten mit entsprechender Verschiebung des Druck- und Temperaturbereiches diesselben Gleichungen.
Zur genauen Bestimmung des Geltungsbereiches müßte jedoch durch entsprechende Messungen ($\Theta_{N\ stat}$ als Funktion von p_{H_2}, p_{N_2} und Temperatur) die Aktivierungsenergie des langsamsten Folgeschrittes der Stickstoff - Adsorption bestimmt werden. Damit wäre dann die NH_3 - Synthese an unpromotiertem Eisen in Gleichgewichts - Ferne restlos aufgeklärt.

7.3.3 Der Mechanismus an promotiertem Eisen

Während Promotoren Al_2O_3, SiO, CaO und MgO vor allem durch ihre stabilisierende Wirkung auf die Größe der aktiven Eisenoberfläche des Katalysators wirksam sind (1 , 2 , 93 - 104) , scheint K_2O die Aktivität des Eisens selbst zu beeinflussen. So konnten zB Ozaki et al (92) die Aktivität von Eisen durch Kalium (nicht K_2O !) für die NH_3 - Synthese um das 10-fache steigern. Wie die Untersuchungen von Weiss et al (126 , 115 , 116) ebenfalls mit reinem Kalium als Promotor zeigten, scheint es sich um einen anderen Effekt zu handeln als etwa bei der Promotion mit Ru oder Mo .
ZB wirkt das Ru selbst als NH_3 - Katalysator (70) , wohingegen Kalium eine indirekte Wirkung zu haben scheint. Es erhöht die Adsorptionsgeschwindigkeit des Stickstoffs an Fe (111) um ca 1 Größenordnung, an Fe (110) und (100) um ca zwei Größenordnungen, unter gleichzeitiger Absenkung der Aktivierungsenergien der Adsorption für alle Flächen auf 0 . Dh Kalium führt zu höherer Aktivität unter Nivellierung der Flächenunterschiede. Der Effekt kann mit bevorzugter Physisorption des Stickstoffs an Kalium bei Erhöhung der Adsorptionswärme des molekularen Stickstoffs, und dadurch erleichterte Dissoziation erklärt werden.
Für die Ammoniaksynthese würde das heißen, daß unterhalb 580 K von 1 atm bis 200 atm die NH_x - Bildung zum langsamsten Schritt würde. Bei 200 atm wäre $v_{ad\ N}$ dann sogar über den gesamten Temperaturbereich von ca 400 K bis 800 K nicht mehr geschwindigkeitsbestimmend.
In der industriellen Praxis liegt als Promotor jedoch K_2O vor, dessen Wirkung vergleichsweise kleiner sein sollte.
Zur genauen Klärung wäre auch hier noch eine systematische Meßreihe ($\theta_{N\ stat}$ (p_{H_2}, p_{N_2}, T)) mit Kalium und Kaliumoxid als Promotor notwendig.

Es wird nun zusammen mit Abschnitt 7.3.2 klar, daß aufgrund des dichten Zusammenliegens von $v_{ad\ N}$ und v_{+NHX} je nach Promotion des Katalysators für garnicht stark differierende Drücke und Temperaturen, doch recht unterschiedliche Untersuchungsergebnisse resultieren können. Diese an sich verschiedenen Ergebnisse können jedoch andererseits wieder recht gut mit den verschiedensten Geschwindigkeitsgleichungen bzw Mechanismen in Übereinstimmung gebracht werden.

7.4 Zusammenfassung

Die Untersuchungen an Fe (111) bestätigten die von Kipermann experimentell aufgestellte Geschwindigkeitsgleichung für Gleichgewichts - Ferne als allgemeingültigsten Ausdruck. Je nach Temperatur-und Druckbereich geht sie bei niederen Drücken und hohen Temperaturen über in eine Grenzgleichung, die eindeutig die Stickstoffadsorption als langsamsten Schritt angibt, oder die Weiterreaktion des adsorbierten Stickstoffs wird bei hohen Drücken und tiefen Temperaturen eindeutig geschwindigkeitsbestimmend. Für polykristallines Eisen gilt im Prinzip unter Verschiebung der Druck- und Temperaturbereiche mit Sicherheit dasselbe. Für promotiertes Eisen kann aufgrund dieser Untersuchungen noch kein eindeutiger Schluß gezogen werden.

8. Zusammenfassung

Es wurde eine Apparatur aufgebaut, mit der es möglich war, vom UHV bis in den 1 atm - Bereich, die elementaren Schritte von Ammoniakzerfall und Synthese zu studieren. Im einzelnen erbrachten die durchgeführten Experimente folgende Ergebnisse:

Die Ammoniakadsorption ist an polykristallinem Eisen nicht aktiviert, und läuft mit einem Anfangshaftkoeffizienten von ca 0.1 ab. Die Folgeschritte der Adsorption besitzen eine relativ geringe Aktivierungsenergie, die weniger als 10 Kcal/Mol beträgt.

Für den Zerfall von Ammoniak an reinem, polykristallinem Eisen läßt sich in Gleichgewichtsferne ein Mechanismus ableiten, der besagt, daß bei relativ hohen Drücken und tiefen Temperaturen die Stickstoffdesorption geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist dann gegeben durch

$$v_{-NH_3} = k_{des\ N}$$

Sie ist also in diesem Bereich 0. Ordnung bezüglich p_{NH_3} und die Aktivierungsenergie des Zerfalls $E^+_{-NH_3}$ ist gegeben durch die Aktivierungsenergie des Oberflächen - Nitridzerfalls $E^+_{des\ N}$ mit einem Wert von ca 50 Kcal/Mol. Für niedere Drücke und hohe Temperaturen ergibt sich im Grenzfall

$$v_{-NH_3} = k_{ad\ NH_3} \cdot p_{NH_3}$$

Die Reaktion ist nun 1. Ordnung bezüglich p_{NH_3} und die Aktivierungsenergie ist auf 0 gesunken. Im Gegensatz zu anderen Interpretationen des Ammoniakzerfalls liegt also nie eine von einem einfachen Adsorptions - Desorptions -Gleichgewicht des NH_3 ableitbare Geschwindigkeitsgleichung vor.

Die Vergiftung von polykristallinen Eisenoberflächen für den Zerfall und die Synthese von Ammoniak durch Schwefel und Sauerstoff läuft

nach ähnlichem Mechanismus ab. Ab einem $\Theta_{S\ abs}$ bzw $\Theta_{O\ abs}$ von ca 0.5 , ist die Oberfläche total für den Zerfall bzw die Synthese vergiftet, dabei besetzen Schwefel und Sauerstoff offenbar dieselben Oberflächenplätze, an denen sonst der Stickstoff chemisorbiert. Dies bestätigt Literaturangaben, die jedoch nicht auf der direkten Analyse der Oberfläche (wie hier mit AES) beruhen. Die Vergiftungswirkung läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Behinderung speziell des Dissoziationsschritts der Stickstoffadsoption zurückführen.

Die Nitrierung von polykristallinem Eisen mit Ammoniak wurde eingehend untersucht. Es konnte die Ausbildung einer Oberflächen - Nitridphase nachgewiesen werden, analog den Oberflächen - Nitridstrukturen an Fe (110), (100) und (111). Mit zunehmender Nitrierung erfolgt unter dieser strukturmäßig von Fe_4N ableitbaren OF - Nitridschicht die Ausbildung des Volumennitrids Fe_4N, beginnend mit nur wenigen Atomlagen bis zu Schichtdicken im mikrometer - Bereich fortschreitend. Der Zerfall von Fe_4N ist identisch mit der Stickstoffdesorption bzw dem Zerfall des OF- Nitrids , weshalb mit TDS dieselben Aktivierungsenergien (von 51 - 59 Kcal/Mol) bestimmt werden. Der Oberflächenstickstoff an Fe_4N ist also identisch mit dem chemisorbierten Stickstoffs des OF - Nitrids. Die thermodynamisch stabile OF -Nitridschicht verhindert den Zerfall des unter Atmosphärendruck eigentlich instabilen Volumennitrids.

Eine Rekonstruktion in Richtung der Fe (111) - Fläche konnte unter Einfluß von OF - Nitrid beobachtet werden. An nitridfreien Oberflächen bzw bei kleinen Θ_N - Werten sind die so gebildeten (111) - Flächen jedoch instabil, und es bilden sich sehr schnell die Ausgangsflächen zurück. Eine besondere Bedeutung dieses Effekts für die NH_3-Synthese kann entgegen den Literaturangaben ausgeschlossen werden.

Bei weiterer Nitrierung bei hohen Temperaturen (ab 600 K) erfolgt bei Drücken ab ca 10^{-2} Torr die Bildung von epsilon - Nitrid. Dies konnte beginnend mit einzelnen auf Fe_4N aufwachsenden Kristalliten bis hin zu makroskopischen Schichten beobachtet werden. Die Aktivierungsenergie des epsilon - Nitridzerfalls wurde zu 27 $\pm$ 3 Kcal/Mol bestimmt.

Es gelang außerdem der Nachweis, daß bei relativ hohen Temperaturen nach Verarmung der Randschicht an Stickstoff der Nitridzerfall im wesentlichen diffusionskontrolliert abläuft.

Die durchgeführten Experimente bestätigen die Richtigkeit eines in der Metallkunde schon lange aufgestellten Schichtenmodells, nachdem bei der Nitrierhärtung von Eisen und Stählen sich die Schichtenfolge epsilon - Nitrid, Fe_4N, alpha - gesättigtes Eisen, alpha - Eisen ausbildet. Es konnte in diesem Zusammenhang auch geklärt werden, daß die antikorrosive Wirkung der Eisennitrierung kein eigentlicher Oberflächeneffekt ist. Nicht das OF - Nitrid, sondern die Volumennitridschichten hemmen die Oxidation.

An Fe (111) konnte bei Messungen in Gleichgewichtsferne für die Ammoniaksynthese bei 1 atm, stöchiometrischer Mischung und einer Temperatur von 580 K die Stickstoffadsorption eindeutig als geschwindigkeitsbestimmend nachgewiesen werden. Die NH (ad) - Bildung ist als langsamster Folgeschritt ca 1 Größenordnung schneller. Dieses Ergebnis sollte auch für die anderen Eisenflächen bzw polykristallines Eisen gelten.
Ein Vergleich mit den gebräuchlichsten Geschwindigkeitsgleichungen für die Ammoniaksynthese zeigt Übereinstimmung der an Fe (111) gewonnen Ergebnisse mit einer von Kipermann et al für Gleichgewichtsferne experimentell bestimmten Gleichung:

$$v_{NH_3} = v_{+NH_3} = k \cdot p_{N_2}^{1-\alpha} \cdot p_{H_2}^{\alpha}$$

Für den Fall niederer Stickstoffbedeckung (also N - Adsorption geschwindigkeitsbestimmend) geht alpha gegen 0, die Ammoniakbildungsgeschwindigkeit ist also direkt durch die Adsorptionsgeschwindigkeit des Stickstoffs gegeben. Diese Gleichung von Kipermann et al sollte deshalb für die Gleichgewichts - Ferne die allgemeingültigste Formulierung sein. Es konnte gezeigt werden, daß für unpromotiertes Eisen schon innerhalb des Druckbereichs von 1 - 200 atm und Temperaturen zwischen 420 und 820 K die Grenzfälle mit alpha = 0 bzw alpha = 1 lienen sollten. Dies würde jedenfalls im Hinblick auf das unpromotierte Eisen recht gut die weite Streuung der Untersuchungsergebnisse in diesem Bereich erkären, und auch ihre gute Übereinstimmung mit einer Vielzahl aufgrund verschiedener Mechanismen abgeleiteter Gleichungen.

Für eine Beurteilung der Verhältnisse an promotierten Katalysatoren müßten noch erweiterte Untersuchungen an polykristallinem Eisen mit und ohne Kalium bzw Kaliumoxid über einen größeren Temperaturbereich durchgeführt werden.

Durch daran anschließende Untersuchungen in Gleichgewichts - Nähe könnte dann der Mechanismus der Ammoniaksynthese auch unter industriellen Bedingungen erklärt werden.

9. Systematisches Literaturverzeichnis

Übersichtsarbeiten zur Ammoniaksynthese

1) C.A. Vancini, Synthessis of Ammonia, Macmillan (1971)
2) H. Bakemeier, H. Gössling, R. Krabetz, in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd 7, (Weinheim 1974) 44
3) G. M. Schwab; Ammoniak, Bildung und Zerfall; in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage (1936) 320
4) A. Nielsen, Review of Ammonia Catalysis, Catal. Rev. 4 (1),(1970)1
5) C. Bokhoven, V. van Heerden, R. Westrik, P. Zwietering, Research on Ammonia Synthesis since 1940, in Catalysis ed P. H. Emmett, (New York 1953) Vol. 3, 265
6) W. G. Frankenburg, The catalytic Synthesis of Ammonia from Nitrogen and Hydrogen, in Catalysis ed P. H. Emmett, (New York 1953) 171
7) A. Mittasch, Chemische Grundlegung der industriellen Ammoniaksynthese. BASF - Versuche 1909 - 1912, (Ludwigshafen 1953)
8) A. Nielsen, An Investigation on promoted Iron Catalysts for the Synthesis of Ammonia, Gjellerups, (Kopenhagen 1956)
9) Catalyst Handbook (ICI), Chap. 7, p. 126, Sprinner, (New York 1970)

Kinetik und Mechanismus der katalytischen NH_3 - Synthese

Allgemeine Überblicke

10) R. Ugo, Engelhard 11 , (1970) 45
11) M. I. Temkin, Pyzhev, Acta Physicochimica URSS 12 , (1940) 327
12) M. I. Temkin, J. Chem. Phys. (Russian) 14 , (1940) 1244
13) P. H. Emmett, J . T. Kummer, Ind. Eng. Chem. 35 , (1943) 673
14) P. H. Emmett, J. B. Gray, J. Amer. Chem. Soc. 66 (1944) 1338
15) R. Brill, J. Chem. Phys. 19 (1951) 1047
16) T. Kwan, Advan. Cat. 6 (1954) 67
17) C. Wagner, Advanc. Cat. 21 (1976) 359
18) M. Boudart, Chem. Eng. Progr., 7 (1962) 73
19) M. I. Temkin, N. M. Morozov, E. N. Shapatina, Kinet. Catal. (URSS) 4 (1963) 494

20) G.E.Hays, F.L.Poska, J.D.Stafford, Chem. Eng. Progr. 60 (1964) 61
21) A. Nielsen, J.Kjaer, B.Hansen, J. Cat. 3 (1964) 68
22) R.Brill, J. Cat. 16 (1970) 16
23) R.Brill, Ber. Bunsenges. 75 (1971) 455
24) V. Ponec, Dynamic Aspects of Surface Physics, (1974) ed. Italien
25) A.Jones, B.D.McNicol, J. Cat. (Notes) 47 (1977) 384
26) G.B. Ferraris, G. Donati, F. Rejna, S. Carra, Chem. Eng. Sci. 29 (1974) 1621

Adsorption von Stickstoff an Eisen

27) P.H. Emmett, S.Brunauer, J. Amer. Chem. Soc. 56 (1934) 35
28) S. Brunauer, P.H. Emmett, J. Amer. Chem. Soc. 62 (1940) 1732
29) J.T. Kummer, P.H. Emmett, J. Chem. Phys. 19 (1951) 289
30) J.J.Scholten, P. Zwietering, Trans Farad. Soc. 53 (1957) 1363
31) J.J. Scholten, P. Zwietering, J.A. Konvaliaka, J.H. de Boer, Trans. Farad. Soc. 55 (1959) 2166
32) E. Greenhalgh, N. Slack, B.M.W. Trapnell, Trans. Farad. Soc. 52 (1956) 865
33) R. Brill, E.L. Richter, E. Ruch, Angew. Chemie 79 (1967) 905
34) I.I. Tretyakov, B.R. Shub, A.V. Sklyarov, S.Z. Roginskii, Proc. Phys. Chem. Section (Engl.) 175 (1967) 651
35) J. B agg, F.C. Tompkins, Trans. Farad. Soc. 51 (1955) 1071
36) V. Ponec, Z. Knor, J. Cat. 10 (1968) 73
37) N.Takezawa, P.H. Emmett, J.Cat. 11 (1968) 131
38) Y. Morikawa, A. Ozaki, J. Cat. 12 (1968) 145
39) R. Zahradnik, P. Rosmus, P. Ciru, M. Kölbel, D. Tillmetz, Collection Czechoslov. Chem. Comm. (in deutsch) 37 (1972) 1773

Wasserstoffadsorption an Eisen

40) O. Beeck, Adv. Cat. 2 (1951) 151
41) J.T. Kummer, P.H. Emmett, J. Phys. Chem. 56 (1952) 258
42) A.S. Porter, F.C. Tompkins, Proc. Roy. Soc. A 217 (1959) 544

43) E. Chornet, R.W. Coughlin, J. Cat. 27 (1972) 246

Wasserstoffadsorption an anderen Metallen

44) M. Procop, J. Völter, Surf. Sci. 33 (1972) 69
45) M. Procop, J. Völter, Surf. Sci. 47 (1975) 514
46) K. Christmann, G. Ertl, Surf. Sci. 60 (1976) 365
47) J. Lapujoulade, K.S. Neil, J. Chem. Phys. 57 (1972) 3535
48) J. Lapujoulade, K.S. Neil, J. Chem. Phys. 70 (1973) 799
49) H. Rinne, Dissertation TU Hannover 1974
50) P.W. Tamm, L.D. Schmidt, J. Chem. Phys. 51 (1969) 5352
51) P.W. Tamm, L.D. Schmidt, J. Chem. Phys. 52 (1970) 1150
52) P.W. Tamm, L.D. Schmidt, J. Chem. Phys. 54 (1971) 4775
53) T. E. Madey, Surf. Sci. 36 (1973) 281
54) B.D. Barford, R.R. Rye, J. Chem. Phys. 60 (1974) 1046
55) K. Christmann, Habilitationsschrift LMU München 1978
56) H. Conrad, G. Ertl, E. Latta, Surf. Sci.

Untersuchungen in N_2 / H_2 Reaktionsmischungen,
N_2 / H_2 - Mischadsorption

57) S. Kiperman, V. Granowskaya, J. Chem. Phys. (Russian) 26 (1952) 1615
58) K. Tanaka, O. Yamamoto, A. Matsuyama, Proc. 3rd Int. Congr. Cat. (Amsterdam 1964)
59) K. Tanaka, J. Research Inst. Cat. Hokaido University 13 (1965) 119
60) K. Tanaka, J. Research Inst. Cat. Hokaido University 14 (1966) 153
61) K. Tanaka, A. Matsuyama, J. Research Inst. Cat. Hokaido University 19 (1971) 63
62) K. Tanaka, 4th Int. Congr. Cat.(Moscow 1968), Symp. Mech. and Kin. of complex cat. Reactions paper 9
63) Ozaki, Taylor, M. Boudart, Proc. Roy. Soc. A 258 (1960) 47
64) S.R. Logan, J. Philip, J. Cat. 11 (1968) 1
65) K.J. Aika, A. Ozaki, J. Cat. 13 (1969) 232
66) K. Tamaru, Trans. Farad. Soc. 59 (1963) 979
67) V.I. Shvachko, Y.M.Fogel, V.Y. Kolot, Kin. and Cat. (Engl. ed) 7 (1966) 734

68) R. Brill, P. Jiru, G. Schulz, Z. Phys. Chem. NF 64 (1969) 215
69) N. Takezawa, J. Cat. 24 (1972) 417
70) K. Urabe, A. Ozaki, J. Cat. 52 (1978) 542
71) T. Nakata, S. Matsushita, J. Phys. Chem. 72 (1968) 458
72) J. Horiuti, M. Kita, J. Research Inst. Cat. Hokaido Univ. 1 (1948) 8

Nitrierung und Denitrierung in N_2 / H_2 und NH_3 / H_2 - Mischungen

73) G. Engelhardt, C. Wagner, Z. Phys. Chem. 13 B (1932) 369
74) H. J. Grabke, Ber. Bunsenges. 72 (1968) 533
75) H.J. Grabke, Ber. Bunsenges. 72 (1968) 541
76) H.J. Grabke, Z.Phys. Chem. NF 100 (1976) 185
77) R.M. Hudson, Trans AIME 230 (1964) 1138

Ammoniakzerfall

78) A.Mittasch, E. Kuß, O. Emert, Z. Elektrochem. 34 (1928) 829
79) C.H. Kunsman, J. Amer. Chem. Soc. 51 (1929) 688
80) E. Winter, Z. Phys. Chem. B 13 (1931) 401
81) K.S. Love, S. Brunauer, J. Amer. Chem. Soc. 64 (1942) 745
82) S. Brunauer, K.S. Love, R.G. Keenan, J. Amer. Chem. Soc. 64 (1942) 7
83) S.R. Logan, R.L. Moss, C. Kemball, Trans. Farad. Soc. 54 (1958) 922
84) P.M. Gundry, J. Haber, F.C. Tompkins, J. Cat. 1 (1962) 363
85) V.I. Shvachko, Y.M. Fogel, Kinet. and Cat. 7 (1966) 635
86) W.A. Schmidt, Angew. Chemie Internat. Ed. 7 (1968) 139
87) D. G. Löffler, L.D. Schmidt, J. Cat. 44 (1976) 244

Ammoniakzerfall an anderen Metallen

88) S. R. Logan, C. Kemball, Trans. Farad. Soc. 56 (1960) 144
89) F. Egelhoff, J.W. Linnett, D. C. Perry, Farad. Disc. 60 (1975) 127
90) D.G. Löffler, L.D. Schmidt, J. Cat. 41 (1976) 440

91) D.G. Löffler, L.D. Schmidt, Surf. Sci. 59 (1976) 195

Promotoreffekte

92) A. Ozaki, K. Aika. Y. Morikawa, The Role of Potassium in Ammonia Synthesis Catalysts,

Struktur und Aktivität von Ammoniak Synthese Katalysatoren

93) K.S. Love, P.H. Emmett, J. Amer. Chem. Soc. 63 (1941) 3297
94) R. Brill, J. Kuozidim, Colloques Inter. du CNRS, Nr. 187, Struct. Propietes Surf. Solides, (Paris 1969) 99
95) R.Brill, E. L. Richter, E. Ruch, Angw. Chemie 79 (1967), 905
96) A. Mittasch, E. Keunecke, Z. Elektrochem. 38 (1932) 666
97) Franklin, Campbell, J. Phys. Coll. Chem. 59 (1955) 65
98) H.-C Chen, R.B. Anderson, J. Cat. 28 (1973) 161
99) H.-C. Chen, R.B. Anderson, J. Coll. Interface Sci. 38 (1972) 535
100) H. Topsøe, J.A. Dumesic, M. Boudart, J. Cat. 28 (1973) 477
101) M. Boudart, A. Delbouville, J.A. Dumesic, S. Khammouna, H. Topsøe, J. Cat. 37 (1975) 486
102) J.A. Dumesic, H. Topsøe, S. Khammouna, M. Boudart, J. Cat. 37 (1975) 503
103) J.A. Dumesic, H. Topsøe, M. Boudart, J. Cat. 37 (1975) 513
104) H. Ludwiczek, A. Preisinger, A. Fischer, R. Hosemann, A. Schönfeld, W. Vogel, J. Cat. 51 (1978) 326

Arbeiten unter Anwendung moderner UHV - Technik und oberflächenspezifischer Untersuchungsmethoden

105) G. Ertl, M. Grunze, M.Weiss, J. Vac. Sci. Techn. 13 (1976) 314
106) F. Boszo, G. Ertl, M. Grunze, M. Weiss, J. Cat. 49 (1977) 18
107) F. Boszo, G. Ertl, M. Weiss, J. Cat. 50 (1977) 519
108) F. Boszo, G. Ertl, M. Grunze, M. Weiss, Appl. Surf. Sci. 1 (1977) 103

109) M. Grunze, G. Ertl, Proc. 4th Int. Vacuum Congr. (Vienna 1977), p. 1137

110) M. Grunze, F. Bozso , G. Ertl, M. Weiss, Appl. Surf. Sci. 1 (1978) 241

111) M. Weiss, G. Ertl, M. Nitschke, Appl. Surf. Sci

112) G. Ertl, M. Weiss, M. Drechsler, Hoinkes, H. Kaarmann, H. Wilsch, Applic. Surf. Sci.; in Druck

113) G. Ertl., M. Huber, N. Thiele, Z. Naturforschung; in Druck

114) G. Ertl, N. Thiele, Applic. Surf. Sci; in Druck

115) M. Weiss, Dissertation LMU München; in Vorbereitung

116) M. Weiss, persönliche Mitteilung

117) N. Thiele, Dissertation LMU München; in Vorbereitung

118) G. Wedler, D. Borgmann, K.-P. Geuss, Surf. Sci. 47 (1975) 592

119) G. Wedler, D. Borgmann, J. Cat. 44 (1976) 139

120) Broden, Gafner, Bonzel, Ap l. Phys. 13 (1977) 333

121) K. Kishi, M.W. Roberts, Surf. Sci. 62 (1977) 252

122) I.D. Gay, M. Textor, R. Mason, Y. Iwasawa
noch nicht veröffentlicht

123) M.H. Matloob, M.W. Roberts, J. Chem. Res. (S) (1977) 336

124) M.Grunze, Surf. Sci, in Druck

125) K. Yoshida, G.A. Somorjai, Surf. Sci. 75 (1978) 46

126) G. Ertl, S. B. Lee, M. Weiss, Chem. Phys. Letter, in Druck

127) E. Lehrer, Z. Elektrochem. 36(1930) 383

128) S. Brunauer, M.E. Jefferson, P.H. Emmett, S.B. Hendricks, J. Amer. Chem. Soc. 53 (1971) 1778

129) P.H. Emmett, S.B. Hendricks, S. Brunauer, J. Amer. Chem. Soc. 52 (1930) 1456

130) K.H. Jack, Proc. Roy. Soc. A 195 (1948) 34

131) K.H. Jack, Acta Cryst. 5 (1952) 404

132) K.H. Jack, Proc. Roy. Soc. A 208 (1951) 200

133) M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, (New York - Toronto - London 1958)

134) J.D. Fast, Interaction of Metals and Gases 1, (Eindhoven 1965)

135) E. Lehrer, Z. Elektrochemie 36 (1930) 460

136) W. Eilender, O. Meyer, Archiv Eisenhüttenwesen 4 (1931) 343

137) P. Goerens, Einführung in die Metallographie, (Halle 1948)

Stickstoffdiffusion in Eisen, diffusionskontrollierte Gasphasen - Oberflächen - Volumen Reaktionen

138) J.D. Fast, M.B. Verrijp, J. Iron Steel Inst. 176 (1954) 24
139) J.D. Fast, M.B. Verrijp, J. Iron Steel Inst. 180 (1955) 337
140) P. Grieveson, E.T. Turkdogen, Trans. AIME 230 (1964) 407
141) A.E. Lord, D.N. Beshes, Acta Met. 14 (1966) 1659
142) K. Bohnekamp Archiv Eisenhüttenwesen 38 (1967) 1
143) H.H. Podgursk, F.N. Davis, R.P. Smith, J. Vac. Sci. Techn. 4 (1967) 186

Diffusion in vergleichbaren Fällen und allgemeine Grundlagen

144) J.D. Fast, Interaction of Metals and Gases 2 , Macmillan (1971)
145) W. Jost, Diffusion, Steinkopff, (Darmstadt 1957)
146) W. Seiht, Diffusion in Metallen, 2. Aufl., Springer (Berlin - Göttingen - Heidelberg 1955)
147) J. Crank, The Mathematics of Diffusion,(Oxford 1957)
148) H. Dünnwald, C. Wagner, Z. Phys. Chem. B 24 (1934) 57
149) A.F.H. Ward, Proc. Roy. Soc. A 133 (1931) 522

Vergiftungserscheinungen an Eisen Ammoniakkatalysatoren

150) J.A. Almquist, C.A. Black, J. Amer. Chem. Soc. 48 (1926) 2814
151) P.H. Emmett, S. Brunauer, J. Amer. Chem. Soc. 52 (1930) 2682
152) H.J.Grabke, Mitteil. MPI Eisenforschung Abh. 1272
153) R. Brill, H. Schaefer, G. Zimmermann, Angew. Chemie 79 (1967) 1014
154) R. Brill, Ber. Bunsenges. 72 (1968) 1218
155) H.J. Grabke, Real Solids (Proc. Int. Symp.) 38th, (1976) (publ.1977)
156) H.J. Grabke, E.M.Petersen, S.R. Srinivasan, Surf. Sci. 67 (1977) 489
157) G. Schulz, H Schaefer, Z.Phys. Chem. NF 64 (1969) 333
158) A. Smirnov, N.M. Morozov, M.I.Temkin, Kinetik i Kataliz 6 (1965)351

Zur Normierung der Sauerstoffbedeckung

159) F. Portele, Z. Naturforschung 24a (1969) 1268
160) A.J. Pignocco, G.E. Pellessier, J. Electrochem. Soc. 111 (1965) 1188
161) C. Leygraf, S. Ekelund, Surf. Sci. 40 (1973) 609
162) M. Sulemann, E.B. Pattison, Surf. Sci. 35 (1973)
163) -
164) A.J.Melmed, J.J. Caroll, J. Vac. Sci. Techn. 10 (1973) 164
165) A.M. Horgan, D.A.King, Surf. Sci. 23 (1970) 259
166) D.J. Dwyer, G.W. Simmons, R.P.Wei, Surf. Sci. 64 (1977) 617
167) K. Wandelt, Dissertation LMU München (1975)
168) K. Wandelt, persönl. Mitteilung
169) G. Ertl, K. Wandelt, Surf. Sci 50 (1975) 479
170) G.W. Simmons, D.J.Dwyer, Surf. Sci. 48 (1975) 373

Normierung der Schwefelbedeckung

171) K.O. Legg, F. Jona, J.W. Jepsen, P.M. Maraus, Surf. Sci. 66 (1977) 2

Oxidation von nitrierten Eisenoberflächen

172) C. Russo, R. Kaplow, Surf. Sci. 69 (1977) 453

Kinetik, Adsorption, Katalyse

173) K. J. Laidler, Reaction Kinetics, Pergamon Press (1963)
174) R. Kerber, H. Glamann, Chemische Kinetik, in Ullmann Bd 1 (Weinheim 1972) 162
175) E. S. Swinebourne, Auswertung und Analyse kinetischer Messungen (Weinheim 1975)
176) B.M.W. Trapnell, Chemisorption (London 1955)
177) G. Wedler, Adsorption (Weinheim 1970)
178) K.J. Laidler, J. Phys. Chem. 53 (1949) 712

179) K.J. Laidler, Chemisorption,
180) K.J. Laidler, Kinetic laws in surface catalysis,
181) K.J. Laidler, The absolute rate of surface reactions,
alle in Catalysis Vol. 1 (ed. P.H. Emmett), (New York 1954)
182) E.G. Schlosser, Heterogene Katalyse (Weinheim 1972)

Auger - Elektronen - Spektroskopie

183) G. Ertl, J. Küppers, in Low Energy Electrons and Surface Chemistry (Weinheim 1974)
184) C.C. Chang, Surf. Sci. 25 (1971) 53
185) J.C. Tracy, Electron Emission Spectroscopy (Dordrecht 1973) 295
186) P.W. Palmberg, in Electron Spectroscopy (Amsterdam 1972) 835
187) F. Meyer, J.J. Vrakking, Surf. Sci. 33 (1972) 271
188) J.J. Vrakking, F. Meyer, Surf. Sci. 35 (1973) 34
189) J. Koch, Rev. Sci. Instr. 45 (1974) 1012

Thermische Desorptionsspektroskopie

190) P.A. Redhead, Vacuum 12 (1962) 203
191) D.A. King, Surf. Sci. 47 (1975) 384
192) B. McCarroll, J. Appl. Physics 40 (1969) 1
193) C.M. Chan, R. Aris, W.H. Weinberg, Applic. Surf. Sci. 1 (1978)360
194) C.M. Chan, W.H. Weinberg, Applic. Surf. Sci. 1 (1978) 337

Verschiedenes

195) H.E. Grenga, R. Kumar, Surf. Sci. 61 (1976) 283
196) G.K. Wehner, in Methods and Phenomena Vol. 1 (Amsterdam - Oxford - New York 1975)
197) H. Malissa, Elektronenstrahl - Mikroanalyse, in Handbuch der mikrochemischen Methoden (Wien - New York 1966)
198) D. Brunnée, H. Voshage, Massenspektrometrie, (München 1964)

199) Landolt - Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, (Berlin 1923)
200) J.A. Almquist, J. Amer. Chem. Soc. 48 (1926) 2820
201) R. Brill, persönliche Mitteilung

Lebenslauf

4. 11. 1948	geboren in Stuttgart als Sohn des Schriftstellers Helmut Huber und seiner Frau Helga Huber, geb. Heindl
April 1955	Einschulung in die Volksschule Stuttgart - Obertürkheim
Juni 1957	Umzug nach Diessen am Ammersee und Umschulung in die dortige Katholische Knabenvolksschule
Sept. 1959	Besuch des Naturwissenschaftlichen Zweigs des Gymnasiums in Weilheim/Obb.
Juli 1968	Abitur
Okt. 1968	Beginn des Studiums der Chemie an der Ludwig - Maximilians - Universität München
Okt. 1970	Vordiplom im Fach Chemie
Juni 1973	Hauptdiplomprüfung an der LMU im Fach Chemie
Sept. 1973	Beginn der Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie bei Prof. Dr. G. Ertl
Sept. 1974	Beginn der Arbeit zu einer Dissertation unter Leitung von Prof. Dr. G. Ertl am Physikalisch - Chemischen Institut der LMU München